

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

ВАРАВВА АРТЁМ ИГОРЕВИЧ

**НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ ФИЛЬТРАЦИЯ ТЕПЛОВЫДЕЛЯЮЩЕЙ
ХИМИЧЕСКИ АКТИВНОЙ БИНАРНОЙ СМЕСИ**

Специальность 01.04.14 - Теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических
наук, доцент Татосов А.В.

Тюмень – 2018

Введение	5
Глава 1. Обзор литературы	11
1.1. Запасы тяжелой нефти на месторождениях России и мира	11
1.2. Методы интенсификации добычи тяжелой нефти	13
1.3. Методы обработки прискважинной зоны тепловыделяющими бинарными смесями	16
1.4. Актуальность изучения технологии обработки прискважинной зоны тепловыделяющими бинарными смесями	20
1.5. Программные продукты для расчета фильтрации в пористой среде с учетом химических превращений.	22
Глава 2. Теоретические основы процесса фильтрации тепловыделяющего водного раствора активных реагентов с учетом фазовых переходов и химических превращений	26
2.1. Основные уравнения [48,49]	27
2.2. Кинетика химической реакции	29
2.3. Теоретические основы математического описания термодинамического равновесия «нефть - твердый парафин»	31
2.4. Термодинамическая модель равновесия «нефть - твердый парафин»	34
2.5. Кинетика процесса фазового перехода «нефть - твердый парафин»	36
2.6. Уравнения состояния фаз	39
2.7. Энтальпия и внутренняя энергия фаз	41
2.8. Свойства водной фазы	42
2.9. Свойства газовой фазы	45
2.10. Свойства нефтяной фазы	47
2.11. Настройка модели термодинамического равновесия «нефть - твердый парафин» на литературные данные	48
2.12. Свойства пласта	50
2.13. Относительные фазовые проницаемости	51

2.14.	Уравнение сохранения энергии	52
2.15.	Преобразование уравнений переноса химических компонентов.....	53
Глава 3. Методы и алгоритмы численного решения.....		54
3.1.	Выбор метода совместного решений уравнений	55
3.2.	Дискретизация временных производных.....	56
3.3.	Алгоритм численного решения уравнений [48]	57
3.4.	Выбор метода пространственной дискретизации	61
3.5.	Метод конечных объемов	62
3.6.	Теоретические основы метода конечных объёмов	63
3.7.	Дискретизация конвективного слагаемого	66
3.8.	Дискретизация диффузионного слагаемого	69
3.9.	Дискретизация граничных условий.....	69
3.10.	Представление задачи в виде СЛАУ	71
3.11.	Особенности реализации численного алгоритма в программном коде OpenFOAM [82]	72
3.12.	Алгоритм метода сопряженных градиентов.....	75
Глава 4. Анализ лабораторных исследований кинетики химической реакции разложения компонентов тепловыделяющей бинарной смеси [102]		77
4.1.	Определение порядка химической реакции	77
4.2.	Описание лабораторных исследований кинетики химической реакции.....	79
4.3.	Математическая модель лабораторных исследований кинетики химической реакции.....	81
4.4.	Анализ изотермических экспериментов, определение констант реакции	82
4.5.	Анализ адиабатических экспериментов, верификация математической модели реакции.....	85
4.6.	Анализ полученных результатов	88

Глава 5. Аналитическое и численное исследование процесса фильтрации	
тепловыделяющего раствора химически активных реагентов [111-117].....	90
5.1. Выделение промежуточных задач	91
5.2. Граничные условия.....	92
5.3. Аналитическое исследование процесса фильтрации	
тепловыделяющего раствора химически активных реагентов.....	92
5.3.1. Процесс закачки активного раствора в пласт.....	93
5.3.2. Нагрев пласта в ходе протекания химической реакции.....	95
5.3.3. Доля тепла, уносимая из зоны реакции потоком газа	99
5.3.4. Кинетика химической реакции в пласте	100
5.3.5. Добыча нефти из нагретого пласта	101
5.4. Численное исследование процесса фильтрации	
тепловыделяющего раствора химически активных реагентов.....	105
5.4.1. Верификация численного решения	105
5.4.1. Оценка ограничений при закачке тепловыделяющей бинарной	
смеси в пласт.....	109
5.4.2. Оценка теплового эффекта обработки призабойной зоны	
вертикальной скважины тепловыделяющей бинарной смесью [112-116]....	111
5.4.3. Анализ результатов численных экспериментов.....	113
5.4.4. Оценка вклада очистки прискважинной зоны от отложений	
парафинов при обработке скважины бинарной смесью [117].....	116
5.4.5. Оценка вклада очистки прискважинной зоны от увеличения	
трещиноватости призабойной зоны пласта	121
Заключение.....	122
Список литературы	124

Введение

Актуальность исследования

Россия наряду с Венесуэлой и Канадой входит в тройку стран-лидеров по объему запасов тяжелых углеводородов. В настоящее время ввиду низкой рентабельности разработки тяжелой нефти в России, как правило, относят к альтернативным источникам углеводородов. Тем не менее, по данным [1] за счет освоения месторождений высоковязкой нефти добычу нефти можно увеличить на 25-30 млн. т. ежегодно.

Освоение месторождений тяжелой нефти зачастую невозможно без использования специальных технологий добычи, транспортировки и переработки нефти. В последние годы в связи с истощением крупных месторождений легкой нефти развитие методов увеличения нефтеотдачи и интенсификации добычи тяжелой нефти становится особенно актуальным. Использование широкоизвестных паротепловых методов воздействия зачастую сопряжено с рядом трудностей, ограничивающих их применение, повышается интерес к использованию альтернативных методов обработки скважин, сочетании теплового и физико-химического воздействия на пласт. Оценка эффективности большинства предлагаемых в литературе методов основана на лабораторных опытах, упрощенных аналитических оценках, небольшом числе опытно-промышленных испытаний. Требуются более глобальные исследования, комплексное рассмотрение лабораторных, полевых опытов и результатов подробного физико-математического моделирования.

Данная диссертационная работа посвящена изучению одного из перспективных методов обработки призабойной зоны пласта тепловыделяющей бинарной смесью. Суть метода состоит в закачке в прискважинную зону водного раствора химически-активных реагентов, разлагающихся в пласте с выделением газа и тепла. Анализ опытно-промышленных испытаний изучаемой технологии [2] показывает, что на призабойную зону оказывается термобарохимическое воздействие: повышается температура призабойной зоны пласта, понижается вязкость

нефти, устраняется кольтматация, вымываются загрязнения и парафины, увеличивается трещиноватость коллектора. Решение задачи об обработке скважины тепловыделяющей бинарной смесью требует рассмотрения неизотермической фильтрации водного раствора активных компонентов в пористой среде с учетом химических превращений, обусловленных разложением реагентов. В ходе химической реакции выделяется энергия, происходит изменение тепловых полей, в нагретой зоне протекают процессы плавления твердых компонентов нефти, парафинов. Также в зоне реакции происходит выделение газа, увеличение давления, расширение и углубление естественных и образование новых искусственных трещин. Происходящие процессы оказывают влияние на проницаемость породы, физико-химические свойства флюидов, на процесс фильтрации, на результат и эффективность обработки. Решение данной задачи представляет собой как практический, так и научный интерес.

В диссертационной работе предлагается математическая модель, позволяющая описать процесс фильтрации водного раствора химически-активных реагентов в пористой среде с учетом изменения в ходе химической реакции тепловых полей, физико-химических свойств фильтрующихся флюидов и фазового состояния многокомпонентной углеводородной системы в пласте. На основе предложенной математической модели проводится теоретическое и численное изучение процесса фильтрации тепловыделяющей бинарной смеси.

Цель работы: изучение процесса неизотермической фильтрации водного раствора химически-активных реагентов с учетом химических превращений и фазовых переходов, происходящих в пористой среде; разработка теории и принципов физико-математического моделирования воздействия на прискважинную зону нефтяного пласта тепловыделяющими бинарными смесями; создание методики оценки эффективности обработки скважин тепловыделяющими бинарным смесями в зависимости от различных условий.

Основные задачи исследования:

- Создание математической модели, описывающей процесс неизотермической фильтрации реагирующего водного раствора химически-активных реагентов.
- Анализ теоретических исследований и экспериментальных данных с целью определения неизвестных параметров предложенной модели, а также обоснования используемых уравнений.
- Разработка численного метода и алгоритма решения сформулированной системы уравнений. Поиск приближенных аналитических решений задачи об обработке скважины тепловыделяющей бинарной смесью.
- Исследование влияния различных условий на эффективность воздействия тепловыделяющей бинарной смесью, на тепловые поля и поля давления, возникающие в призабойной зоне пласта в результате воздействия.
- Создание методики для приближенной оценки эффекта от обработок скважин тепловыделяющей бинарной смесью и для поиска подходящих скважин-кандидатов для обработок.

Научная новизна:

- Изучен процесс фильтрации реагирующего водного раствора химически-активных реагентов в пористой среде с учетом химической реакции разложения реагентов, изменения тепловых полей, полей давления и фазового состояния многокомпонентной углеводородной системы в пористой среде в ходе химической реакции.
- Разработана математическая модель воздействия на прискважинную зону тепловыделяющей бинарной смесью, предложены уравнения, позволяющие рассчитать скорость химической реакции между компонентами бинарной смеси в пористой среде при различных термобарических условиях, для различного состава активного раствора.
- Исследована эффективность применения тепловыделяющих бинарных смесей в различных условиях. Созданы графики и палетки,

позволяющие проводить приближенную оценку эффективности применения тепловыделяющих бинарных смесей.

- Найдены приближенные аналитические решения задачи об обработке скважины тепловыделяющей бинарной смесью. Получены аналитические формулы, позволяющие рассчитать радиус воздействия, тепловые поля, возникающие в пласте после обработки, кинетику химической реакции разложения активных реагентов в пластовых условиях, потенциально возможную дополнительную добычу нефти из нагретого пласта.

Практическая значимость. Разработанная математическая модель, а также созданный на ее основе программный комплекс позволяют проводить расчет воздействия тепловыделяющей бинарной смеси на прискважинную зону, оценивать тепловые поля и поля давления, возникающие в пласте в результате обработки, степень очистки призабойной зоны пласта от отложений твердых парафинов вследствие нагрева, потенциальную дополнительную добычу нефти из нагретого пласта, эффективность и целесообразность проведения обработки. Гидродинамическое моделирование теплобарохимических воздействий в созданном программном комплексе позволит обосновать проведение опытно-промышленных исследований, повысить эффективность применения тепловыделяющих бинарных смесей, сократить затраты на развитие данного метода, а также на разработку новых подходов, обеспечивающих интенсификацию добычи нефти. Созданные на основе результатов проведенных численных экспериментов графики и палетки, полученные приближенные аналитические формулы позволяют проводить экспресс-оценку и скрининг с целью выявления подходящих кандидатов для проведения обработок.

Достоверность обусловлена фундаментальностью лежащих в основе физических законов, корректностью и обоснованностью используемых допущений. Результаты верификационных расчетов совпадают с приближенными аналитическими решениями, результатами расчетов в

общепризнанных коммерческих гидродинамических симуляторах, а также соответствуют лабораторным экспериментам. Наблюдается хорошее совпадение полученных результатов с данными промысловых исследований.

Положения, выносимые на защиту:

- Математическая модель фильтрации реагирующего водного раствора химически-активных реагентов в пласте с парафинистой нефтью.
- Математическая модель химической реакции разложения бинарного раствора нитрит натрия - нитрат аммония.
- Результаты исследования влияния температуры, химического состава активного раствора и свойств породы на кинетику химической реакции в лабораторных и в пластовых условиях.
- Результаты исследования влияния различных условий на эффективность использования тепловыделяющих бинарных смесей, на поля давления и температуры в зоне обработки.
- Приближенные аналитические решения задачи об обработке вертикальной скважины тепловыделяющей бинарной смесью.
- Методика для приближенной оценки эффективности воздействия тепловыделяющей бинарной смесью и для поиска подходящих скважин-кандидатов для обработок.

Апробация результатов

Основные результаты работы докладывались на 72-й международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2018» (г. Москва, 2018 г.); X научно-практической конференции «Математическое моделирование и компьютерные технологии в процессах разработки месторождений» (г. Уфа, 2017 г.); VI международном научном симпозиуме «Теория и практика применения методов увеличения нефтеотдачи пластов» (г. Москва, 2017 г.); научном семинаре кафедры механики многофазных систем ТюмГУ (г. Тюмень, 2018 г.)

Публикации. Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 10 работах, в том числе в 2 статьях, входящих в перечень ВАК, и 1 публикации в издании, входящем в международные базы данных.

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы.

Благодарности. Автор выражает глубочайшую благодарность научному руководителю – д.ф.-м.н., доценту А.В. Татосову за неоценимую всестороннюю помощь в работе, обсуждение результатов и поддержку при написании диссертации; Вершинину В.Е. за предоставленные промысловые данные, ценные советы и консультации по ряду рассмотренных в работе вопросов.

1. Глава 1. Обзор литературы

1.1. Запасы тяжелой нефти на месторождениях России и мира

По общепринятой и широкораспространённой в мировой практике классификации [3] тяжелыми считаются нефти с плотностью 920-1000 кг/м³ и вязкостью от 10 до 100 сПз, сверхтяжелыми – с вязкостью от 100 до 10000 сПз, битумами – твердые или смолоподобные углеводороды с вязкостью выше 10000 сПз и плотностью выше 1000 кг/м³. Многие авторы тяжелые и сверхтяжелые нефти объединяют под названием высоковязкие нефти или тяжелые нефти. Будем в дальнейшем придерживаться данной классификации.

Около 11% мировых запасов высоковязких нефтей расположено на территории Российской Федерации [1]. Россия занимает третье место после Канады и Венесуэлы по величине извлекаемых запасов тяжёлой нефти. Физико-химические свойства тяжелой нефти и геологические условия ее залегания на месторождениях России и мира отличаются [1,4,5]. Сравнение средних свойств высоковязкой нефти России, Канады и Венесуэлы было проведено в работе [1]. Результаты анализа обширной выборки образцов нефти Института химии нефти СО РАН приведены в таблица 1. На большинстве месторождений России вязкость нефти не превышает 1000 сПз. Так, например, в Волго-Уральском нефтегазоносном бассейне средняя вязкость тяжелой нефти составляет 310 сПз, в Западно-Сибирском бассейне – 140 сПз. В Канаде и Венесуэле залегает большое количество месторождений битумов, средняя вязкость тяжелой нефти в этих странах существенно выше, чем в России, и составляет порядка 30000 сПз. Также отличаются и глубины залегания месторождений. Подавляющее большинство месторождений тяжелой нефти России залегает на глубинах 1000-2000 м. Значительное количество месторождений высоковязкой нефти Канады (43%) залегает на глубине менее 1000 м. Этим также обусловлено отличие средних значений пластового давления и температуры.

Таблица 1. Сравнение средних физико-химических свойств тяжелой нефти на месторождениях России и мира [1].

Физико-химические показатели	Канада	Венесуэла	Россия
Плотность, кг/м ³	942.6	936.6	916.9
Вязкость, сПз	37 091	27 182	441
Содержание парафинов, % мас.	1.37	1.30	3.46
Содержание смол, % мас.	29.1	24.6	18.2
Содержание асфальтенов, % мас.	12.3	8.5	5.0
Газосодержание в нефти, м3/т	38.3	60.0	29.0
Температура пласта, С	52.7	31.5	39.1
Пластовое давление, Мпа	33.5	24.6	162.3
Глубина залегания			
> 1000 м	43	17	25
1000 – 2000 м	28	28	59
2000 – 3000 м	2	33	13
> 3000 м	27	22	3

Доля тяжелых углеводородов в структуре запасов РФ постоянно растет, однако темпы их разработки несколько отстают [6]. В настоящее время ввиду низкой рентабельности разработки тяжелые нефти в России, как правило, относят к альтернативным источникам углеводородов. Разработка месторождений вязкой нефти зачастую осложнено низкой продуктивностью скважин, низкими значениями нефтеотдачи, высокой обводненностью добывающего фонда, необходимостью использования специальных технологий добычи, транспортировки и переработки тяжелой нефти. Анализ состояния разработки крупных месторождений нетрадиционных углеводородов в России показывает, что их потенциал используется недостаточно, а текущий коэффициент извлечения нефти ниже, чем на мировых аналогах [7]. По данным [1] за счет освоения месторождений высоковязкой нефти дополнительная добыча нефти составила бы около 25-30 млн. т. ежегодно. Таким образом, развитие методов увеличения нефтеотдачи и интенсификации добычи вязкой нефти становится особенно актуальным.

В то же время тиражирование технологий, зарекомендовавших себя на месторождениях Канады и Венесуэлы, проблематично из-за различия физико-химических свойств нефтей и геологических условий залегания. Требуется разработка новых и усовершенствование классических технологий интенсификации добычи вязкой нефти.

1.2. Методы интенсификации добычи тяжелой нефти

В первую очередь, методы воздействия на пласты с тяжелой нефтью направлены на снижение фильтрационных сопротивлений, связанных как с высокой вязкостью добываемого флюида, так и с выпадением из нефти асфальтенов, смол и парафинов в призабойной зоне пласта, в наземном и внутрискваженном оборудовании. Традиционными, показавшими высокую эффективность на месторождениях Канады являются паротепловые методы воздействия на нефтяные пласты. Анализ литературных источников показывает, что применение паротепловых методов на месторождениях России сопряжено с рядом трудностей:

- Высокие затраты, связанные со строительством парогенерирующих установок, с оборудованием скважин и наземных паропроводов теплоизоляционными покрытиями. Капитальные затраты на строительство необходимой для закачки пара инфраструктуры, а также операционные затраты на электрическую и тепловую энергию составляют значительную часть затрат [8].
- При движении горячего теплоносителя в наземных трубопроводах и во внутрискважинном оборудовании неизбежно происходят потери тепла. Полезная энергия тратится на прогрев окружающей среды и окружающей скважину породы, вследствие чего снижается КПД обработок. В результате, применение паротепловых обработок, как правило, ограничено глубиной 1000 м [9-10], что соответствует всего 25% запасов тяжелых углеводородов РФ (таблица 1).

- Неравномерное воздействие на призабойную зону пласта, связанное с подъемом пара к кровле пласта, а также с низкой насыщенностью паром в обрабатываемой зоне, ввиду существенного различия вязкостей нефти и пара.
- Закачка воды в прискважинную зону может приводить к существенному снижению продуктивности по нефти, из-за снижения фазовой проницаемости [11].

В связи с указанными недостатками повышается интерес к использованию альтернативных или комбинированных методов обработки. Далее в главе рассматриваются некоторые перспективные технологии, заменяющие или повышающие эффективность паротеплового воздействия на прискважинную зону.

В работе [12] предлагается оборудовать скважины парогенераторами. Пар создается на забое обрабатываемых скважин, следовательно, не происходит теплотеря при движении пара в стволе скважин и в наземной инфраструктуре. Преимуществом предлагаемого метода также является нагнетание одновременно с паром продуктов сгорания топлива, в частности углекислого газа. Растворяясь в нефти, углекислый газ снижает ее вязкость. При обработках карбонатных коллекторов водный раствор углекислого газа вступает в реакцию с карбонатами, увеличивая проницаемость прискважинной зоны. Таким образом, эффективность парогазового воздействия оказывается выше традиционных пароциклических обработок. Оценочные технико-экономические расчеты [12] показывают высокую эффективность применения данного метода.

Большое количество работ посвящено использованию внутрискважинных нагревателей. В результате протекания через установленный на забое скважины нагреватель выделяется тепловая энергия, нагревающая нефтяной пласт и содержащиеся в нем флюиды. Тепловая обработка обеспечивает предупреждение образования и удаление парафинистых отложений внутри скважины и в призабойной зоне пласта,

повышение фильтрационных свойств пласта, снижение вязкости нефти. Существует несколько разновидностей технологии: электродные электронагреватели, индукционные электронагреватели, электрогазохимические нагреватели. В работе [13] проводится обзор исследований, посвящённых добыче вязкой нефти с помощью электрического нагрева. Показано, что ряд опытно-промышленных испытаний свидетельствует о высокой перспективности данного метода. Например, в работах [14,15] описывается технология воздействия на призабойную зону пласта электронагревателями, эффективность воздействия подтверждается промысловыми испытаниями.

В последнее время большое число работ, посвященных увеличению эффективности паротеплового воздействия, направлено на развитие комбинированных методов воздействия, сочетание закачки пара с различными физико-химическими обработками призабойной зоны. Обзор комбинированных методов повышения нефтеотдачи проведен в работе [16]. Рассматриваются следующие технологии: термополимерное заводнение, термощелочное заводнение, закачка пара с растворителями и с пенообразующими добавками, парогазовое воздействие, комбинация теплового и химического воздействия.

В [17] проводится обзор термохимических методов, основанных на сочетании теплового и химического воздействия на пласт. Исследуется целесообразность применения азотосодержащих соединений, которые широко используются в качестве сельскохозяйственных удобрений: карбамид ($CO(NH_2)_2$), нитрит аммония (NH_4NO_2), нитрит натрия ($NaNO_2$), углеаммонные соли ($(NH_4)_2CO_3 + NH_4HCO_3$). По результатам лабораторных, промысловых исследований и гидродинамического моделирования даются следующие выводы для нефтей Ярегского и Усинского месторождений:

- для вытеснения нефти из пласта при низких температурах рекомендуется использовать растворы нитрита натрия или

углеаммонийных солей низкой концентрации (до 2%), так как эти растворы имеют выше коэффициент вытеснения по сравнению с водой;

- добавление химических реагентов при температурах выше температуры их разложения приводит к образованию в пласте углекислого газа и щелочи, положительно влияющих на процесс вытеснения нефти;
- для повышения эффективности пароциклических обработок рекомендуется закачивать в прискважинную зону 10% раствор карбамида или других азотосодержащих растворов, температура в пласте должна быть выше температуры разложения реагентов.

В [18,19] показана перспективность использования комплексных технологий, основанных на чередовании закачки пара и физико-химическом воздействии. Описываемый метод состоит в проведении обработки призабойной зоны скважины путем закачки в пласт специальной композиции на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) или на основе гелеобразующей композиции. Закачанные компоненты блокируют выработанные высокопроницаемые зоны пласта, обеспечивая перераспределение фильтрационных потоков в пласте. Метод успешно применялся как самостоятельный, так и в сочетании с паротепловыми обработками, способствуя увеличению коэффициента охвата пласта паром. Применение технологии совместно с паротепловой обработкой приводит к уменьшению обводненности продукции и увеличению дебитов нефти после проведения воздействия.

1.3. Методы обработки прискважинной зоны тепловыделяющими бинарными смесями

Одним из перспективных является метод воздействия на прискважинную зону бинарными смесями, основанный на закачке на забой скважины водного раствора аммиачных или органических солей с инициатором реакции разложения (гидриты металлов или нитрит натрия) [20].

Основу бинарной смеси, как правило, составляет аммиачная селитра – нитрат аммония (NH_4NO_3), который разлагается на азот, кислород и воду под действием высокой пластовой температуры и инициаторов: $NH_4NO_3 \rightarrow N_2 + 2H_2O + 0.5O_2$. Существуют бинарные смеси, основным компонентом которой является органическая селитра, например, моноэтаноламиннитрат ($HO - CH_2 - CH_2 - NH_3NO_3$), реакция разложения которого протекает более стабильно [21]. Несмотря на то что бинарные смеси применяются на практике с 1982 года, до 2011 г. обработки проводились в неуправляемом режиме, из-за взрывоопасности реагентов согласно требованиям Ростехнадзора в скважину закачивалось не более 1 тонны селитры [22]. При данном способе обработки в стволе скважины инициируется взрыв, в результате которого выделяется большое количество газа и создается высокое давление на забое скважины. Механизм воздействия бинарной смеси при этом аналогичен термогазохимическим методам воздействия с использованием различных взрывчатых веществ [23]: пороха [24,25], ракетного топлива [24,26], композиций серы с инициаторами [26,27] и др. Оказывается физическое воздействие на призабойную зону пласта – вблизи скважины порода разрушается, формируется зона растрескивания [23]. Существенное повышение продуктивности при термогазохимическом воздействии наблюдается для скважин с высоким скин-фактором, так как в результате обработки прискважинной зоны устраняется кольтматация [23,25,28] .

В 2010 г. была разработана технология непрерывного контроля подачи реагентов в скважину и получено разрешение Ростехнадзора на закачку реагентов без ограничения массы [22]. Применение данной технологии для обработки скважин Усинского месторождения описано в работах [29,30]. Подача реагентов проводилась по двум отдельным НКТ. Скорость закачки контролировалась с поверхности, исходя из показаний забойных датчиков температуры и давления. В целях безопасности чередовалась подача реагентов и водных «прокладок безопасности». В скважины №1242 и №3003 Усинского месторождения было закачено 20 т. аммиачной селитры и 9 т. нитрита натрия.

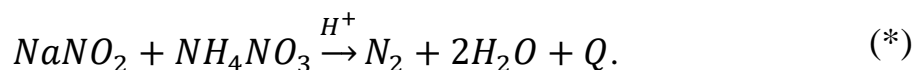
Дополнительная добыча нефти за 3 месяца на обработанных скважинах составила 700 т.

Метод закачки бинарных смесей в 2008-2013 гг. был опробован на 22 скважинах на 9 месторождениях. В работе [2] приведена статистика проведенных опытно-промышленных испытаний (таблица 2). Отмечается, что на призабойную зону оказывается комплексное воздействие: в результате теплового воздействия пласт прогревается, устраняется кольтация, отложения парафинов, в результате механического воздействия увеличивается трещиноватость прискважинной зоны.

Таблица 2. Статистика опытно-промышленных испытаний бинарных смесей в 2008-2013 гг. [2].

Параметр	Значение		
	<i>мин</i>	<i>макс</i>	<i>Ср</i>
Проницаемость, мкм ²	0.012	0.555	0.238
Вязкость, мПа с	2	700	242
Объем закачки бинарной смеси, м ³	2.6	30	14
Дебит нефти до обработки, м ³ /сут	0.5	37	5
Обводненность до обработки, %	0	71	25
Продолжительность эффекта, сут	180	1000	424
Прирост дебита нефти, м ³ /сут	33	542	136

В патенте [31] предлагается в качестве бинарной смеси использовать водный раствор двух солей: нитрита натрия ($NaNO_2$) и нитрата аммония (NH_4NO_3) с добавлением компонентов-стабилизаторов. В работе [32] показано, что для закачки реагентов в пласт подбором состава бинарной смеси можно замедлить реакцию между активными компонентами на индукционный период, составляющий от 30 мин до 2 ч. При проведении обработки смешивание реагентов производится на устье скважины, а химическая реакция между нитрит-ионом и аммоний-ионом начинается после закачки раствора в пласт:



Стабильность бинарной смеси позволяет безопасно закачать ее в прискважинную зону. Инициация реакции в пласте позволяет обработать большой объем породы, что повышает эффективности воздействия. Таким образом последние достижения в улучшении химического состава бинарной смеси повышают эффективность воздействия и позволяют использовать метод бинарных смесей более широко.

Можно выделить следующие преимущества бинарных смесей по сравнению с классическими паротепловыми обработками:

- минимальные потери энергии в наземном и подземном оборудовании, полезная энергия доставляется прямо на забой скважины в растворе химически активных компонентов, снимаются ограничения на глубину залегания пласта;
- не требуется дополнительных капитальных затрат на строительство парогенераторов и паропроводов, на оборудование скважин теплоизоляционными покрытиями;
- возможность проводить единичные обработки передвижными мобильными установками;
- комплексное воздействие на призабойную зону скважины: выделяющееся в ходе реакции тепло прогревает породу, высокое давление в прискваженной зоне обеспечивает повышение естественной трещиноватости коллекторов, а также создание новых трещин;
- доступность реагентов, используемые в качестве основы бинарной смеси соли широко применяются в сельском хозяйстве (нитрат аммония), в пищевой промышленности и строительстве (нитрит аммония).

В отличие от классических термогазохимических воздействий реакция инициируется не в стволе скважины, а непосредственно в поровом пространстве, что позволяет воздействовать на пласт большими объемами

бинарной смеси, а значит обработать больший объем породы. Также протекание реакции в поровом пространстве более безопасно, так как инициирование реакции в стволе скважины может привести к нарушению эксплуатационной колонны скважины и заколонного цементного камня.

Упрощенная оценка энергоэффективности бинарных смесей показывает, что при закачке 1 м³ воды с активными реагентами в пласт вносится 1900 кДж энергии. Аналитические расчеты показывают, что при паротепловом воздействии на пласт если пластовая температура равна 30 °С, то 1 кг пара с температурой 250 °С и сухостью 70% передаст породе и содержащейся в ней нефти 2200 кДж тепла. Горячая вода с температурой 150 °С передаст породе 500 кДж/кг тепла [9]. Таким образом, удельная эффективность обработки скважины бинарной смесью на тонну закачанной воды сопоставима с эффективностью паротепловых обработок и существенно превосходит эффективность от закачки горячей воды.

Можно выделить следующие недостатки бинарных смесей:

- высокая стоимость используемых реагентов, на основе публичных сметных данных по стоимости реагентов [33,34], а также фактических стоимостей обработки [30] цена 1 т бинарной смеси оценивается в 30 тыс. р.;
- согласно требованию Ростехнадзора необходимо использовать специальную систему контроля подачи реагентов, при этом скважину нужно оборудовать забойными датчиками давления и температуры, спускать специальную компоновку.

1.4. Актуальность изучения технологии обработки прискважинной зоны тепловыделяющими бинарными смесями

Большинство рассмотренных в данной главе исследований, посвященных методам интенсификации добычи вязкой нефти, основано на лабораторных опытах и/или упрощенных численных расчетах. Как правило,

изучено лишь небольшое число опытно-промышленных испытаний. Приведенные полевые испытания и расчётные данные свидетельствуют о высоком потенциале рассмотренных методов. Однако эффективность обработок оценить затруднительно, требуется более глобальное исследование, комплексное рассмотрение лабораторных, полевых испытаний и результатов физико-математического моделирования.

Диссертационная работа посвящена изучению перспективного и представляющего научный интерес метода воздействия на прискважинную зону тепловыделяющими бинарными смесями. Метод относится к комбинированным технологиям воздействия на пласт, обеспечивая теплобарохимическое воздействие на прискважинную зону.

Технология использования химических добавок для обработки прискважинной зоны применяется еще с 1980-х годов. Азотосодержащие соединения используются как в качестве добавок к пару, для повышения коэффициента охвата и увеличения энергосодержания нагнетаемого флюида, так и для самостоятельной обработки призабойной зоны [17]. Однако последние достижения в улучшении химического состава тепловыделяющих бинарных смесей и технологии закачки активного раствора в пласт позволяют использовать метод более широко [22,31].

Разработка на основе лабораторных и промысловых исследований математической модели воздействия на прискважинную зону тепловыделяющей химически активной бинарной смесью, разработка программного обеспечения для моделирования теплобарохимических обработок позволит повысить эффективность воздействия, сократить затраты на развитие данного метода, а также на разработку новых физико-химических технологий интенсификации добычи нефти.

Задача об обработке скважины тепловыделяющей бинарной смесью требует рассмотрения неизотермической фильтрации водного раствора активных компонентов в пористой среде с учетом химических превращений, обусловленных разложением реагентов. В ходе химической реакции

выделяется энергия, происходит изменение тепловых полей, в нагретой зоне протекают процессы плавления-кристаллизации твердых компонентов нефти, парафинов. Также в зоне реакции происходит выделение газа, увеличение давления, расширение и углубление естественных и образованных вновь искусственных трещин. Происходящие процессы оказывают влияние на проницаемость породы, физико-химические свойства флюидов, на процесс фильтрации, на результат и эффективность обработки. Таким образом, для описания воздействия на скважину энерговыделяющими бинарными смесями необходимо учитывать теплофизические характеристики породы и фильтрующихся флюидов, динамику тепловыделения, кинетику химической реакции, динамику фазового-перехода «нефть – твердый парафин», происходящего в пористой среде в нагретой зоне. Актуальность решения данной задачи не вызывает сомнения. Далее в главе приведен анализ существующих программных продуктов, позволяющих решать данный класс задач.

1.5. Программные продукты для расчета фильтрации в пористой среде с учетом химических превращений.

Наиболее известные коммерческие гидродинамические симуляторы пластовых систем, позволяющие моделировать фильтрацию в пористой среде с учетом химических превращений это: Eclipse 300, CMG STARS / GEM, RFD tNavigator.

1. Eclipse 300 [35].

Гидродинамический симулятор Eclipse 300 (E300) разрабатывается компанией Schlumberger. E300 позволяет моделировать неизотермическую фильтрацию в пористой трех подвижных фаз: воды, нефти и газа, и состояние одной неподвижной твердой фазы. E300 – композиционный симулятор, расчет равновесной концентрации компонентов углеводородной системы в каждой фазе может быть основан как на кубическом уравнении состояния, так и на предварительно рассчитанной таблице значений констант равновесия

(К-значений). Симулятор поддерживает явный IMPES-метод, адаптивный неявный AIM-метод и полностью неявный метод численного решения уравнений.

E300 позволяет моделировать химические превращения между компонентами фаз. Пользователь может задавать стехиометрические коэффициенты химической реакции между компонентами, константы реакции, тепловой эффект реакции. Зависимость скорости реакции от температуры рассчитывается по закону Аррениуса. Модель химической реакции может быть использована для описания различных процессов: горение, биохимическое разложение, распад радиоактивных трассеров, осаждение и распад пены. Существуют отдельные опции для моделирования химических методов увеличения нефтеотдачи: полимерного заводнения, заводнения с ПАВ, смешивающегося вытеснения, нагнетания в пласт пены, паротепловое воздействие на пласт.

В Eclipse 300 можно использовать многокомпонентную модель воды. Концентрация компонентов влияет на плотность и вязкость водной фазы. Таким образом в качестве компонентов водного раствора можно задавать поверхностно-активное вещество, полимер или пену. Многокомпонентная модель воды может быть использована только для расчета изотермических химических реакций.

2. *tNavigator* [36].

Гидродинамический симулятор *tNavigator* разрабатывается отечественной компанией Rock Flow Dynamics (RFD). Реализовано большинство возможностей симулятора E300. Используемая композиционная термохимическая модель более простая, возможно моделировать фильтрацию в пористой среде жидкой и газообразной углеводородной фазы, несмешивающейся с углеводородными фазами однокомпонентной воды и состояние твердой фазы, состоящей из одного компонента, кокса.

3. CMG STARS / GEM [37].

Компания Computer Modelling Group (CMG) разрабатывает композиционный симулятор GEM и термокомпозиционный симулятор STARS. Программные продукты компании CMG являются промышленным стандартом для моделирования добычи тяжелой нефти и битумов. Поддержаны актуальные физические модели широкоизвестных тепловых и физико-химических методов увеличения нефтеотдачи: циклической закачки пара, заводнения паром, паро-гравитационного дренирования (SAGD), VAPEX-процесса, внутрипластового горения, закачки ПАВ, пены, гелей, закачки воды низкой солености, электрического подогрева пласта. Есть возможность использования модели химической реакции для описания процессов связанных с выпадением асфальтенов и парафинов, коксообразованием, выносом песка [37,38].

Таким образом, рассмотренные гидродинамические симуляторы направлены на решение типичных, часто встречающихся на практике задач. Реализована возможность моделирования популярных, широкораспространенных методов увеличения нефтеотдачи, связанных с закачкой пара, полимеров, ПАВ, и др.

Внедрение новых физических моделей требует изменения исходного программного кода. Минусом всех коммерческих программ является закрытость исходного кода, а значит невозможность внесения пользователем необходимых специфических физических моделей. Пользователю для решения задачи необходимо использовать существующие, типичные инструменты.

Так как метод воздействия на пласт бинарной смесью новый и не распространенный, в рассмотренных симуляторах нет возможности рассчитать закачку многокомпонентного водного раствора химически активных компонентов с учетом экзотермической реакции их разложения, в ходе которой происходит выделение газа и тепла, расширение существующих

и создание новых трещин. Задачу о закачке бинарной смеси можно решить только в упрощенном виде, введя, например, допущение об отсутствии кинетики химической реакции.

Из-за указанных недостатков, а также в связи с большой стоимостью лицензий коммерческих гидродинамических симуляторов для решения задачи о воздействии на пласт бинарной смесью был создан собственный программный комплекс (ПК). Разработанный ПК позволяет моделировать неизотермическую фильтрацию тепловыделяющего многокомпонентного водного раствора химически активных компонентов в пласте с парафинистой нефтью. Учитываются реакция разложения компонентов смеси, нагрев пласта и содержащихся в нем флюидов, фазовые переходы в пористой среде – процессы плавления и кристаллизации твердых компонентов нефти, парафинов.

2. Глава 2. Теоретические основы процесса фильтрации тепловыделяющего водного раствора активных реагентов с учетом фазовых переходов и химических превращений

Вопросы математического моделирования неизотермической многофазной фильтрации многокомпонентных флюидов с учетом фазовых переходов и химических реакций рассматриваются в классических работах Чекалюка Э.Б. [39], Теслюка Е.В. [40], Нигматулина Р.И. [41], Федорова К.М., Шарафутдинова Р.Ф. [42]. Интерес к проблеме достаточно высок в связи с большим количеством практических задач. Задачи неизотермической фильтрации с фазовыми переходами и химическими превращениями возникают при исследовании выпадении парафинов в нефтяном пласте [43], при исследовании добычи нефти из кротоносодержащих коллекторов [44], при расчете выпадения гидратов в газовых пластах [45], при моделировании кислотных [46] и паротепловых [47] обработок.

Рассмотренные работы основываются на фундаментальных уравнениях механики многофазных сред. Однако решаемая система уравнений, как правило, формулируется для конкретной практической задачи. Используемые при этом допущения могут быть не справедливы для другой задачи. Так, например, во многих работах не учитывается зависимость теплоты химической реакции от температуры и давления, тогда как при рассмотрении фильтрации с учетом химических превращений этот эффект может быть значительным.

В данной главе на базе фундаментальных уравнений механики многофазных сред формулируется математическая модель движения в пористой среде тепловыделяющего многокомпонентного водного раствора (бинарной смеси) с учетом химической реакции разложения активных компонентов, а также процессов кристаллизации и плавления тяжелых компонентов нефти, парафинов, протекающих в нагретой зоне [48,49]. Проведено обоснование используемых допущений. Затем для рассматриваемой задачи формулируются замыкающие соотношения.

Сформулированная в данной главе замкнутая система уравнений, описывающая фильтрацию водного раствора химически активных компонентов в пласте с парафинистой нефтью приведена в приложении 1.

2.1. Основные уравнения [48,49]

Рассматривается фильтрация тепловыделяющей бинарной смеси (БС) в пласте с парафинистой нефтью. Выделяется пять фаз существенно отличающихся по свойствам, участвующих в тепло- и массообменных процессах: 0 - скелет горной породы, 1 - вода, 2 - нефть, 3 - газ, 4 - твердый парафин. Водная фаза представляет собой N_1 -компонентный раствор реагентов и продуктов реакции. Нефть состоит из $N_2 = 2$ компонентов: 1 - легкий и 2 - тяжелый. Твердый парафин и газ считаются однокомпонентными.

В данной диссертационной работе течение в пористой среде описывается в рамках общепринятого для таких задач континуального Euler-Euler подхода [41]. В рамках данного подхода предполагается, что фазы представляют собой взаимопроникающие континуумы, движение которых подчиняется уравнениям неразрывности. Для описания массообмена между фазами в результате фазового перехода или химической реакции в уравнения добавляются дополнительные источниковые слагаемые. При решении задач фильтрации в пористой среде диффузия компонентов фаз, как правило, не учитывается.

Основанная на базе фундаментальных уравнений механики многофазных сред [39-43] система уравнений сохранения массы и энергии фаз и компонентов в пористой среде с учетом химической реакции и фазовых переходов имеет вид:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}(ms_i C_{ik} \rho_i) + \nabla \cdot (C_{ik} \rho_i \mathbf{u}_i) &= J_{ik}, i = \overline{1,2}, k = \overline{0, N_i - 1}, \\
\frac{\partial}{\partial t}(ms_3 \rho_3) + \nabla \cdot (\rho_3 \mathbf{u}_3) &= J_3, \\
\frac{\partial}{\partial t}(ms_4 \rho_4) &= J_4, \sum_k C_{ik} = 1, \sum_i s_i = 1. \\
\frac{\partial}{\partial t} \left[(1-m) \rho_0 e_0 + \sum_i^4 ms_i \rho_i e_i \right] + \nabla \cdot \sum_i^3 \rho_i h_i \mathbf{u}_i &= \\
= \nabla \cdot \left[(1-m) \kappa_0 + \sum_i^4 ms_i \kappa_i \right] \nabla T + h_T (T - T_{ext}). &
\end{aligned} \tag{2.1}$$

Нижние индексы i и k соответствует различным фазам и компонентам смеси соответственно; s_i - доля порового пространства, занятая i -й фазой; C_{ik} - массовая концентрация k -го компонента в i -й фазе; u_i - скорость фильтрации; ρ_i - плотность; J - скорость образования массы вещества (фазы или компонента) в единице объема среды; m – пористость; e_i, h_i - внутренняя энергия и энтальпия; κ_i - коэффициент теплопроводности, h_T - коэффициент теплообмена между пластом и окружающими породами. Температура флюидов и скелета породы в каждой точке пласта одинакова и равна T , температура окружающих пород равна T_{ext} .

Общий перенос первой и второй фазы определяется суммированием по компонентам:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial(ms_1 \rho_1)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_1 \mathbf{u}_1) &= \sum_{k=0}^{N_1-1} J_{1k} = J_1, \\
\frac{\partial(ms_2 \rho_2)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_2 \mathbf{u}_2) &= \sum_{k=0}^1 J_{2k} = J_2.
\end{aligned} \tag{2.2}$$

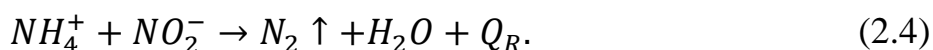
Движение фаз подчиняется закону Дарси:

$$\mathbf{u}_i = -\frac{kk_i}{\mu_i} \nabla p, i = \overline{1,3}, \tag{2.3}$$

μ_i - вязкость фазы; k - абсолютная проницаемость; k_i - фазовая проницаемость, p - давление. Нелинейными слагаемыми в законе фильтрации для газовой фазы, скачком капиллярного давления, а также гравитационным перемещением фаз в целях упрощения пренебрегается.

2.2. Кинетика химической реакции

Бинарная смесь – водный раствор двух солей: нитрита натрия ($NaNO_2$) и нитрата аммония (NH_4NO_3). Соли диссоциируют в воде на ионы. Раствор содержит пять компонентов: 0 - чистая вода (H_2O), 1 - NH_4^+ , 2 - NO_3^- , 3 - Na^+ , 4 - NO_2^- . Между интрит-ионом и аммоний-ионом идет экзотермическая химическая реакция [50]:



Q_R - теплота реакции. Водная фаза после окончания химической реакции (2.4) представляет собой водный раствор нитрата натрия ($Na^+NO_3^-$).

В химической кинетике используется понятие скорость химической реакции, j , – изменение количества вещества за единицу времени в единице объема раствора. Стехиометрические коэффициенты уравнения (2.4) связывают скорость реакции j со скоростями расходования реагентов и образования продуктов реакции j_{1k} :

$$\begin{aligned} j_{11} &= j_{14} = -j \\ j_{12} &= j_{13} = 0 \\ j_{10} &= 2j, j_{1k} = \frac{d[C_{1k}]}{dt} \end{aligned} \quad (2.5)$$

где $[C_{1k}]$ - молярная концентрация k -го компонента в водном растворе. Молярная и массовая концентрация связаны соотношением:

$$[C_{1k}] = \frac{C_{1k}\rho_1}{M_{1k}} \quad (2.6)$$

В единице объема пористой среды за единицу времени расходуется J_{1k} активных компонентов бинарной смеси:

$$J_{1k} = m s_1 M_{1k} j_{1k}, k = \overline{0,4} \quad (2.7)$$

Масса выделившегося в ходе реакции газа равна убыли массы бинарной смеси и определяется суммированием по компонентам:

$$J_1 = \sum_{k=0}^{N_1-1} J_{1k} = -J_3 = -m s_1 M_3 j \quad (2.8)$$

Скорость химической реакции пропорциональна мольным концентрациям реагирующих веществ [51]:

$$j = k_1 [C_{11}]^{\alpha_1} [C_{14}]^{\alpha_2}. \quad (2.9)$$

Если вещества (нитрит натрия и натрат аммония) находятся в растворе в равновесных концентрациях, то их молярные концентрации равны. Обозначим:

$$\begin{aligned} [C_{11}] &= [C_{14}] = y, \\ [C_{12}] &= [C_{13}] = a, \end{aligned} \quad (2.10)$$

y - молярная концентрация расходующихся в ходе химической реакции реагентов, a - молярная концентрация не претерпевающих изменения в ходе химической реакции реагентов. В данной работе рассматриваются только бинарные растворы равновесной концентрации. Тогда (2.9) можно переписать в виде:

$$j = k_1 y^{\alpha}, \quad (2.9)'$$

$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$ - порядок химической реакции, k_1 - константа химической реакции. Зависимость скорости химической реакции от температуры T описывается уравнением Аррениуса [51]:

$$k_1 = k_{10} e^{-E_R/RT}. \quad (2.11)$$

Множитель k_{10} характеризует частоту столкновений реагирующих молекул (ионов), R - универсальная газовая постоянная, E_R - энергия активации химической реакции. Константы k_{10} , E_R , теплота реакции Q_R и порядок реакции α определяются в главе 4 на основе лабораторных экспериментов.

2.3. Теоретические основы математического описания термодинамического равновесия «нефть - твердый парафин»

Твердые отложения, выпадающие в призабойной зоне пласта, представляют собой смесь парафинов, асфальтенов и смол (АСПО). *Парафины* – смесь н-алканов и изо-алканов с углеродным числом выше 16. Чистые парафины – это тяжелые жидкости или тягучие твердые тела. Термодинамическое равновесие «нефть – твердый парафин» существенно зависит от температуры и слабо от давления. При снижении температуры образуются центры кристаллизации, вокруг которых начинается рост парафинов. Отдельные кристаллы могут слипаться и образовывать твердые отложения.

Асфальтены – длинные углеводородные цепи, содержащие ароматические и нафтеновые кольца, отличаются высокой степенью ароматичности. Чистые асфальтены представляют собой порошок черного цвета. Асфальтены находятся в нефти в виде мицелл, создавая коллоидную суспензию. Стабильность таких суспензий сильно зависит от содержания смол и ароматических соединений в нефти. Изменение давления, температуры или состава нефти может изменить растворимость асфальтенов и привести к их осаждению. Наиболее интенсивное выпадение асфальтенов наблюдается при давлении насыщения. Основные механизмы осаждения асфальтенов на поверхности породы – адсорбция и механическое удержание.

Теория термодинамического равновесия хорошо разработана и описана во многих учебниках [52,53]. Некоторые термодинамические модели, сформулированные для отложений парафинов успешно применяются также для прогнозирования выпадения асфальтенов [52]. В данной работе используется одна термодинамическая модель равновесия «нефть - твердые отложения», при этом рассматриваются только отложения парафинов.

Все термодинамические модели основаны на условии равновесия – равенстве химических потенциалов каждого компонента во всех фазах. В общем случае для нефти, состоящей из N_o компонент:

$$\mu_{ok} = \mu_{sk}, k = \overline{0, N_o - 1}. \quad (*)$$

Нижними индексами o и s обозначены нефтяная фаза и твердый парафин соответственно, индексом k - номер компонента. Для удобства вместо химического потенциала часто используют летучесть (фугитивность) компонента f_{ik} . Условие равновесия – равенство летучестей каждого компонента во всех фазах:

$$\left(\frac{\partial \mu_{ik}}{\partial p} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln f_{ik}}{\partial p} \right)_T, \quad (**)$$

$$f_{ok} = f_{sk}, k = \overline{0, N_o - 1}.$$

Для твердых фаз не существует уравнений состояния, связывающих объем тела, температуру и давление. Поэтому при вычислении химического потенциала твердого тела используются экспериментальные характеристики процесса плавления: энтальпия фазового перехода Δh_k , изменение теплоемкости Δc_k , изменение мольного объема Δv_k при плавлении, температура T_k и давление p_k фазового перехода. В общем случае летучесть компонента твердого тела определяется по формуле:

$$\frac{f_{sk}}{f_{ok}} = \frac{f_{sk}^0}{f_{ok}^0} \exp \left[\frac{\Delta h_k}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_k} \right) - \int_{T_k}^T \frac{\Delta c_k}{R} \left(1 - \frac{T_k}{T} + \ln \frac{T_k}{T} \right) dT + \int_{p_k}^p \frac{\Delta v_k}{RT} dp \right], \quad (***)$$

где f_{ik}^0 – летучесть чистого k -го компонента в i -ой фазе, нижним индексом k обозначены характеристики процесса плавления чистого компонента.

Распределение компонента по фазам характеризует константа равновесия – отношение доли компонента в твердой и жидкой фазах:

$$K_k = \frac{x_{sk}}{x_{ok}}, \quad (2.12)$$

где x_{ik} – мольная доля компонента. Если общий мольный состав нефти $\{x_k, k = \overline{0, N_o - 1}\}$, то равновесную мольную долю твердой фазы X_s можно найти из трансцендентного уравнения:

$$F(X_s) = \sum_{k=1}^{N_0} \frac{x_k(K_k - 1)}{X_s(K_k - 1) + 1} = 0. \quad (2.13)$$

Часто при записи уравнений используется коэффициент активности, характеризующий отклонение раствора от идеального:

$$\gamma_{ik} = \frac{f_{ik}(p, T, x)}{x_{ik}f_{ik}^0(p, T)}. \quad (2.14)$$

Из уравнения (***) можно определить зависимость константы равновесия K_k от давления p , температуры T и коэффициентов активности γ_{ik} :

$$K_k = \frac{\gamma_{ok}}{\gamma_{sk}} \exp \left[\frac{\Delta h_k}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_k} \right) - \int_{T_k}^T \frac{\Delta c_k}{R} \left(1 - \frac{T_k}{T} + \ln \frac{T_k}{T} \right) dT + \int_{p_k}^p \frac{\Delta v_k}{RT} dp \right]. \quad (2.15)$$

Существует множество исследований, посвященных моделированию термодинамического равновесия «жидкость - твердое тело». В работах [55,56] для нахождения коэффициентов активности как для твердой, так и для жидкой фаза используется модель регулярных растворов. Работы отличаются используемыми корреляционными зависимостями, связывающими неизвестные параметры модели с характеристиками компонентов. В работе [54], в отличие от [55], считаются пренебрежимо малыми слагаемые (2.15), связанные с изменением в процессе фазового перехода теплоемкости и удельного объема (Δv_k).

В работе [57] модель равновесия «жидкость - твердое тело» объединяется с алгоритмом расчета фазового равновесия «жидкость - пар» на основе кубического уравнения состояния Пенга-Робинсона. Для расчета параметров, необходимых в теории регулярных растворов, применяются корреляционные зависимости, полученные из экспериментальных данных и литературных источников.

Обзор большого числа термодинамических моделей равновесия «нефть - твердый парафин» проведен в монографии [52]. Исследователи пытаются применить термодинамические модели к все более сложным углеводородным системам, увеличить предсказательную способность моделей. Сравнение некоторых известных термодинамических моделей было

проведено в работе [56]. Различные модели с той или иной точностью воспроизводят экспериментальные данные (рис. 1).

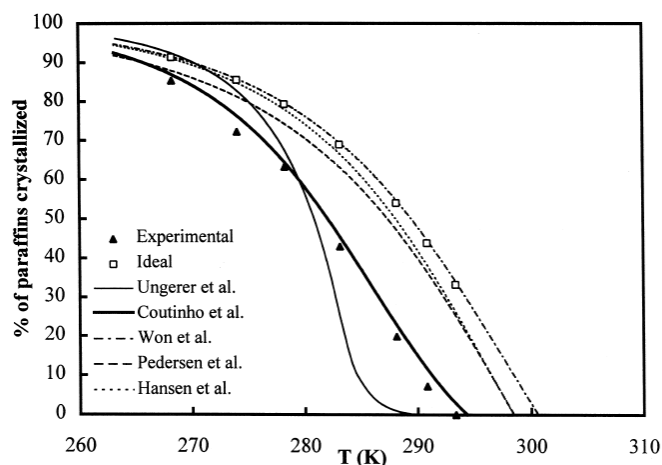


Рис. 1. Сопоставление различных моделей выпадения парафинов [56].

Нахождение фазового равновесия «нефть-газ-парафин» в общем случае представляет собой сложную нелинейную задачу, решение которой с учетом вырождения фаз требует большого количества вычислений. В гидродинамических расчетах, как правило, используют либо упрощенные модели фазового равновесия, либо предварительно рассчитанные таблицы К-значений [58].

2.4. Термодинамическая модель равновесия «нефть - твердый парафин»

В данной диссертационной работе используется упрощенная модель термодинамического равновесия «нефть – твердый парафин», основанная на модели идеальных растворов. Предполагается, что нефть состоит из двух псевдо-компонентов ($N_o = 2$): 1 - легкий, не претерпевающий фазовых превращений, и 2 - тяжелый, участвующий в процессах плавления и кристаллизации парафина. Распределение компонентов по фазам характеризуется константами равновесия (2.12):

$$K_1 = 0, K_2(p, T) = \frac{x_{42}}{x_{22}}. \quad (2.16)$$

Константа равновесия K_2 является функцией давления и температуры (2.15). Слагаемые, связанные с изменением теплоемкости и удельного объема компонента в процессе фазового перехода, считаются пренебрежимо малыми. Твердое тело описывается в рамке модели идеальных растворов.

$$K_2(p, T) = \gamma_{22} e^{\frac{\Delta h_{22}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_f}\right)} \quad (2.17)$$

T_f - температура плавления чистого твердого компонента. Константы Δh_{22} , T_f , γ_{22} (энтальпия плавления, температура плавления и коэффициент активности тяжелого компонента) оцениваются на основе литературных данных ниже. Такой подход также применяется, например, в работе [59], где показано, что после настройки модели (2.17) на экспериментальные данные она позволяет с достаточной точностью оценивать ухудшение проницаемости призабойной зоны вследствие выпадения парафинов, а также эффект от прогрева прискважинной зоны.

Равновесная мольная доля твердой фазы определяется уравнением (2.13):

$$X_2 = 1 - X_4 = x_1 + \left(\frac{1}{K_2 - 1} \right) \quad (2.18)$$

Равновесная массовая концентрация тяжелого компонента в жидкой фазе C_{22}^* связана с мольным составом жидкой фазы выражением:

$$C_{22}^* = \frac{x_{22} M_{22}}{x_{22} M_{22} + x_{21} M_{21}}, \quad (2.19)$$

где M_{2k} - молярная масс компонента. Очевидно, что $x_{42} = 1$, тогда (2.19) с учетом (2.16) примет вид:

$$C_{22}^*(p, T) = \frac{M_{22}}{M_{22} - M_{21} + K_2(p, T) M_{21}} \quad (2.19)'$$

2.5. Кинетика процесса фазового перехода «нефть - твердый парафин»

Кинетика роста или плавления кристаллов парафина в общем случае зависит от целого ряда процессов: диффузии, адсорбции, сдвиговой дисперсии, и др. [52]. В работе [60] на основе проведенных лабораторных экспериментов делается вывод, что растворение парафина в углеводородных растворителях лимитируется коэффициентом диффузии. В данной диссертационной работе также предполагается, что кинетика фазового перехода «нефть – твердый парафин» определяется процессом диффузии. Другие механизмы осаждения не рассматриваются. Такой подход применяется во многих работах, посвященных расчету осаждения парафина в пласте, скважинном оборудовании или наземных трубопроводах [59,61,62].

Проблема вычисления скорости процесса, лимитированного процессом диффузии, возникает в ряде классических задач химической технологии [63,64]. Например, при исследовании процесса испарения капель жидкости в газообразной среде используется решение классической задачи диффузионного массопереноса с поверхности сферической частицы.

В данной диссертационной работе для оценки скорости фазового перехода «нефть – твердый парафин» пористая среда рассматривается как совокупность твердых шаров одинакового диаметра, на поверхности которых происходят процессы плавления и кристаллизации парафина. Диффузионный поток молекул за единицу времени с единицы поверхности сферической частицы твердого вещества А при обтекании частицы жидким растворителем равен:

$$N_A = h_m \rho (C_A^* - C_A), \quad (*)$$

h_m – коэффициент массопереноса, ρ – плотность жидкости. Концентрация вещества А у поверхности частицы равна равновесному значению C_A^* , а в объеме жидкости C_A . Величину N_A можно отождествлять со скоростью растворения вещества А в жидкости.

Для вычисления коэффициента массопереноса h_m нужно использовать экспериментальные данные, известные аналитические решения или численные расчеты. Корреляционные и аналитические зависимости записывают, как правило, относительно безразмерного критерия подобия для процессов массообмена – числа Шервуда:

$$Sh = \frac{h_m d_p}{D}, h_m = Sh \frac{D}{d_p}, \quad (2.20)$$

d_p - характерный размер задачи (диаметр частицы), D - коэффициент диффузии. Число Шервуда является функцией числа Рейнольдса Re и числа Шмидта Sc :

$$Re = \frac{v d_p}{\nu}, Sc = \frac{\nu}{D}, Sh = f(Re, Sc), \quad (2.21)$$

v - скорость движения жидкости, ν - кинематическая вязкость. Для задачи обтекания одной сферической частицы потоком жидкости число Шервуда определяется известной зависимостью Фреслинга [64]:

$$Sh = 2 + 0.6 Re^{0.5} Sc^{0.33}. \quad (2.22)$$

Приближенное аналитическое выражения для вычисления числа Шервуда для задачи фильтрации растворителя в пористой среде находится в работе [65]. Решается задача о массопереносе с поверхности сферической частицы, которая находится в системе других сферических частиц (пористая среда рассматривается как регулярная система шаров одинакового диаметра). Для учета влияния других частиц вводится дополнительное граничное условие - равенство нулю радиальной производной концентрации на оболочке радиуса $R_p > r_p$. Радиус R_p зависит от плотности упаковки частиц:

$$R_p = \frac{r_p}{(1 - m)^{0.33}}. \quad (*)$$

В работе [65] получены следующие асимптотические выражения для вычисления числа Шервуда:

$$\lim_{Re \rightarrow 0} Sh = \frac{1}{(1-m)^{0.33}} \left(\frac{1}{(1-m)^{0.33}} - 1 \right) \frac{f^2}{2} Re Sc^{0.66}, \quad (2.23)$$

$$\lim_{m \rightarrow 1} Sh = 2 + f Re^{0.5} Sc^{0.33}, \quad (2.23)'$$

f – настроечный параметр модели на экспериментальные данные (для приближенных расчетов $f = 0.6$). В пределе $m \rightarrow 1$ формула (2.23)' совпадает с зависимостью Фреслинга (2.22). Несмотря на простоту используемой модели пористой среды, уравнение (2.23) с хорошей точностью описывает эксперименты на насыпных моделях [65].

Существует также большое число экспериментальных работ, посвященных исследованию процесса массопереноса в пористой среде. Обзор экспериментальных исследований массопереноса в пористой среде и в насыпных моделях проведен в работе [66]. Для точного вычисления скорости фазового перехода необходимо выбирать модель на основе имеющихся экспериментальные данные и особенностей протекающих процессов. В данной диссертационной работе для оценочных расчетов с достаточной точностью можно использовать выражение (2.23).

Если в единице объема находится n_p сферических частиц, то скорость фазового перехода «нефть - твердый парафин» в единице объема пористой среды определяется выражением:

$$J_2 = m \rho_2 s_2 h_m (C_{22}^* - C_{22}) \pi d_p^2 n_p. \quad (2.24)$$

С учетом (2.20), уравнение (2.24) можно представить в виде:

$$J_2 = m \rho_2 s_2 k_2 (C_{22}^* - C_{22}),$$

$$k_2 = \frac{6Sh \cdot D(1-m)}{d_p^2}. \quad (2.24)'$$

k_2 – константа скорости плавления парафинов. Равновесная концентрация парафина в нефти C_{22}^* зависит от термобарических условий и состава нефти и определяется на основе термодинамической модели равновесия «нефть - твердый парафин» (2.19)'.

Неизвестные параметры модели (2.24)' находятся по известным корреляционным зависимостям. Коэффициент диффузии углеводородных смесей оценивается по формуле [67]:

$$D = 13.3 \cdot 10^{-12} \frac{T^{1.47} \mu_2^\gamma}{V_2}, \gamma = \frac{10.2}{V_2} - 0.791, \quad (2.25)$$

V_2 – молярный объем раствора нефть-парафин. Типичное значение коэффициента диффузии D для углеводородных смесей: $10^{-10} \leq D \leq 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ [62]. Для вычисления числа Рейнольдса (2.21) используется модель Миллионщикова [68], в рамках которой за скорость движения нефти взята средняя скорость u_2/m , а за характерный размер – величина $\sqrt{k/m}$:

$$Re = \frac{u_2 \rho_2 \sqrt{k}}{m^{1.5} \mu_2}. \quad (2.26)$$

2.6. Уравнения состояния фаз

Считается, что удельные объемы жидких смесей аддитивны:

$$\frac{1}{\rho_1} = \sum_{k=0}^4 \frac{C_{1k}}{\rho_{1k}}, \frac{1}{\rho_2} = \sum_{k=0}^1 \frac{C_{2k}}{\rho_{2k}}, \quad (2.27)$$

где ρ_i – плотность фазы, ρ_{ik} – плотность компонента, вычисляемая по формуле:

$$\rho_{ik} = \rho_{ik}^r \exp[\beta_{ik}(p - p_r) - \alpha_{ik}(T - T_r)],$$

$$\beta_{ik} = \frac{1}{\rho_{ik}} \left(\frac{\partial \rho_{ik}}{\partial p} \right)_T, \alpha_{ik} = \frac{1}{\rho_{ik}} \left(\frac{\partial \rho_{ik}}{\partial T} \right)_p, \quad (2.28)$$

ρ_{ik}^r – плотность компонента при начальных пластовых условиях: давлении p_r и температуре T_r , β_{ik} – коэффициент сжимаемости компонента, α_{ik} – коэффициент температурного расширения компонента. В целях упрощения считается, что компонентный состав жидких смесей не влияет на коэффициент сжимаемости и коэффициент теплового расширения фаз:

$$\beta_{1k} = \beta_1, \alpha_{1k} = \alpha_1, k = \overline{0,4}, \quad (*)$$

$$\beta_{2k} = \beta_2, \alpha_{2k} = \alpha_2, k = \overline{0,1}.$$

Коэффициенты β_i, α_i , как правило, малы: $\beta_i, \alpha_i \ll 1$. Не учитывается также влияние компонентного состава нефтяной фазы на ее плотность:

$$\rho_{2k} = \rho_2, k = \overline{0,1} \quad (**)$$

Плотность водной фазы удобнее выразить через молярные концентрации реагентов и плотность чистой воды ρ_{10} :

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \rho_{10} + a\rho_a + y\rho_y, \\ \rho_a &= M_{12} \left(1 - \frac{\rho_{10}}{\rho_{12}}\right) + M_{13} \left(1 - \frac{\rho_{10}}{\rho_{13}}\right), \\ \rho_y &= M_{11} \left(1 - \frac{\rho_{10}}{\rho_{11}}\right) + M_{14} \left(1 - \frac{\rho_{10}}{\rho_{14}}\right), \end{aligned} \quad (2.29)$$

где a, y - молярная концентрация компонентов в растворе (2.10), ρ_a, ρ_y - константы. Из сделанного допущения (*) следует, что константы ρ_a, ρ_y не зависят от давления и температуры.

Плотность газовой фазы определяется уравнением состояния реального газа:

$$\rho_3 = \frac{pM_3}{z_3RT}, \quad (2.30)$$

M_3 - молярная масса газовой фазы, $z_3 = f(p, T)$ - коэффициент сверхсжимаемости газа. Так как выделение попутного нефтяного газа в пласте не учитывается, газовая фаза представляет собой выделяющийся в ходе реакции (2.4) азот.

Твердые фазы считаются несжимаемыми:

$$\begin{aligned} \rho_4 &= const \\ m &= const \end{aligned} \quad (2.31)$$

2.7. Энтальпия и внутренняя энергия фаз

Энтальпия и внутренняя энергия фаз определяются по известным термодинамическим соотношениям [39]:

$$h_i = \int_{T_0}^T c_i dT - \int_{p_0}^p c_i \varepsilon_i dp + h_i^0$$
$$e_i = h_i - \frac{p}{\rho_i}, i = \overline{0,4}, \quad (2.32)$$

где c_i - удельная изобарная теплоемкость фазы, ε_i - коэффициент Джоуля-Томсона, $h_i^0 = h_i(p_0, T_0)$ - энтальпия фазы при давлении p_0 и температуре T_0 . Коэффициент Джоуля-Томсона находится из уравнения состояния по формуле:

$$\varepsilon_i = \frac{1}{c_i} \left(T \left(\frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_p - v_i \right), v_i = \frac{1}{\rho_i}. \quad (2.33)$$

Считается, что теплоемкость твердых и жидких фаз не зависят от температуры и давления. После подстановки уравнения состояния (2.28) в (2.32) получается уравнение для энтальпии жидких фаз:

$$h_i = c_i(T - T_0) + \frac{(1 - \alpha_i T_r)(p - p_0)}{\rho_i^r} + h_i^0, i = 1,2 \quad (2.34)$$

для энтальпии твердых фаз:

$$h_i = c_i(T - T_0) + \frac{(p - p_0)}{\rho_i} + h_i^0, i = 0,4 \quad (2.35)$$

В упрощенном случае, если не учитывать сжимаемость и тепловое расширение жидких фаз, то (2.34) примет вид:

$$h_i = c_i(T - T_0) + \frac{(p - p_0)}{\rho_i} + h_i^0, i = 0,1,2, \quad (2.36)$$

2.8. Свойства водной фазы

Свойства бинарной смеси определяются по корреляционным зависимостям, построенным на основе экспериментальных и табличных данных.

При анализе лабораторных экспериментов, а также при задании граничных и начальных условий, удобнее работать не с концентрациями компонентов раствора, а с массовой концентрацией бинарной смеси C_{bm} :

$$C_{bm} = 1 - C_{10}. \quad (2.37)$$

Мольные и массовые концентрации компонентов до начала химической реакции (2.4) связаны с массовой концентрацией бинарной смеси C_{bm} выражением:

$$a_0 = \frac{C_{bm}\rho_{10}}{M_{bm} - (\rho_a + \rho_y)C_{bm}}, \quad (2.38)$$
$$C_{1i} = \frac{M_{1i}C_{bm}}{M_{bm}}, M_{bm} = \sum_{i=1}^4 M_{1i}.$$

При низкой температуре компоненты бинарной смеси практически не взаимодействуют: $a = y = a_0$. Если химическая реакция между компонентами бинарной смеси не идет, плотность бинарной смеси определяется формулой:

$$\rho_1^{\text{нач}} = \rho_{10} + a_0(\rho_a + \rho_y). \quad (*)$$

Плотность бинарной смеси $\rho_1^{\text{нач}}$ до начала реакции измерялась экспериментально. После окончания химической реакции (2.4) в водной фазе остаются только ионы нитрата натрия ($Na^+NO_3^-$):

$$y = 0, \quad \rho_1^{\text{конеч}} = \rho_{10} + a\rho_a. \quad (**)$$

Плотность водного раствора нитрата натрия различной концентрации $\rho_1^{\text{конеч}}$ приведена в справочнике [69]. Константы ρ_a, ρ_y были найдены на основе лабораторных и табличных данных методом наименьших квадратов (рис. 2) и приведены в таблица 3.

Таблица 3. Константы зависимости плотности БС от концентрации

ρ_a , кг/кмоль	53.5
ρ_y , кг/кмоль	12.7

Теплоемкость водных растворов с повышением их концентрации падает и не подчиняется свойствам аддитивности. Однако с достаточной точностью для растворов концентрацией ниже 40-50% теплоемкость раствора можно определить как сумму теплоемкостей его компонентов [70]:

$$c_1 = \sum_{k=0}^4 c_{1k} C_{1k}, \quad (***)$$

c_{1i} - удельная теплоемкость компонента. Запишем (***) через известные теплоемкости компонентов:

$$\begin{aligned} c_1 &= c_{10} C_{10} + c_{NaNO_3} C_{NaNO_3} + c_{NH_4NO_2} C_{NH_4NO_2}, \\ c_{NaNO_3} &= \frac{c_{12} M_{12} + c_{13} M_{13}}{M_{12} + M_{13}}, c_{NH_4NO_2} = \frac{c_{11} M_{11} + c_{14} M_{14}}{M_{11} + M_{14}} \\ c_{NaNO_3} &= \frac{a(M_{12} + M_{13})}{\rho_1}, c_{NH_4NO_2} = \frac{y(M_{11} + M_{14})}{\rho_1}. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Величины c_{NaNO_3} и $c_{NH_4NO_2}$ можно интерпретировать как теплоемкости нитрата натрия и нитрита аммония. Зависимость (2.39), построенная по данным справочника [71] приведена на рис. 3 (до начала химической реакции и после ее окончания). С достаточной точностью теплоемкость бинарной смеси можно описать корреляционным уравнением:

$$c_1 = c_{1A} + c_{1B} \cdot C_{10} \quad (2.40)$$

где $c_{1A} = 3.17$, $c_{1B} = 1.16$. Отклонение (2.40) от (2.39) не превышает 5%.

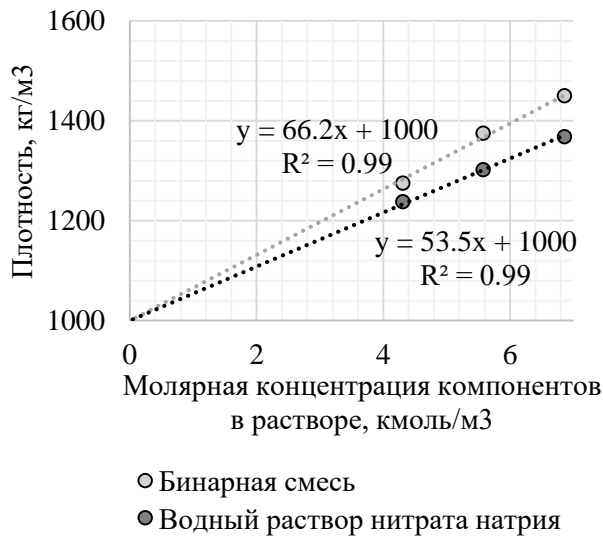


Рис. 2. Зависимость плотности бинарной смеси от концентрации реагентов.

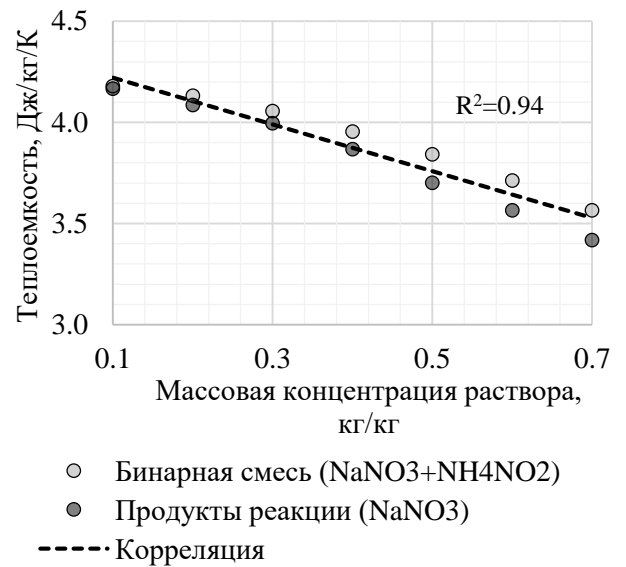


Рис. 3. Зависимость теплоемкости бинарной смеси от концентрации реагентов.

Считается, что коэффициент сжимаемости бинарной смеси равен коэффициенту сжимаемости воды. В зависимости от термобарических условий коэффициент сжимаемости воды β_1 лежит в пределах $3 \div 6 \cdot 10^{-5} \text{ 1/атм}$ [72]. Для расчетов принято типичное значение $\beta_1 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ 1/атм}$. Коэффициент температурного расширения воды α_1 в зависимости от термобарических условий лежит в пределах $0.1 \div 5 \cdot 10^{-4} \text{ 1/K}$. Для расчетов принято значение $\alpha_1 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ 1/K}$.

Вязкость воды μ_1 при росте температуры уменьшается от 1 сПз при 0 °С до 0.1 сПз при 300 °С. Считается, что растворенные в воде компоненты не оказывают влияние на ее вязкость. Зависимость вязкости воды от температуры описывается корреляционной зависимостью [58]:

$$\mu_1 = \frac{A_{11}}{1 + A_{12}T + A_{13}T^2}, \quad (2.41)$$

где $A_{11} = 7.56, A_{12} = 0.2519, A_{13} = 5.778 \cdot 10^{-5}$.

2.9. Свойства газовой фазы

Свойства азота измерены и затабулированы в широком диапазоне температур и давлений [73]. Коэффициент сверхсжимаемости z_3 азота при различных термобарических условиях приведен на рис. 4. С достаточной точностью z -фактор можно найти по полученной методом наименьших квадратов корреляционной зависимости (рис. 5):

$$z_3 = 2.47 \cdot 10^{-6} p^2 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{-3.349} + \left[8.23 \tanh \left(2.95 \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) \right) - 3.85 \right] \cdot 10^{-4} p + 1.00 \quad (2.42)$$

Расчетные и табличные значения хорошо совпадают (коэффициент детерминации $R^2 = 0.9818$) во всем рассматриваемом диапазоне давлений и температур. Отклонение формулы (2.42) от табличных данных не превышает 5%.

Коэффициент Джоуля-Томсона азота определяется выражением:

$$\varepsilon_3 = \frac{T}{c_3 \rho_3 z_3} \left(\frac{\partial z_3}{\partial T} \right)_p, \quad (2.43)$$

и уменьшается с ростом давления и температуры (рис. 6). Максимальное значение коэффициента Джоуля-Томсона для азота ε_3 равно 2 К/МПа и достигается при температуре 30 °С и давлении 1 атм.

Теплоемкость азота c_3 изменяется в пределах 1.1 – 1.4 кДж/кг/К (рис. 7). Зависимость теплоемкости азота от температуры и давления в данной диссертационной работе не учитывается. В расчетах используется среднее значение теплоемкости азота для типичных на месторождениях России пластовых условиях (таблица 1) $c_3 = 1.3$ кДж/кг/К.

Согласно (2.32) энтальпия газовой фазы определяется уравнением:

$$h_3 = c_3(T - T_0) - c_3 \varepsilon_3^*(p - p_0) + h_3^0, \quad \varepsilon_3^* = \frac{\int_{p_0}^p \varepsilon_3 dp}{(p - p_0)}, \quad (2.44)$$

В упрощенном случае, если считать газ идеальным, то $z_3 = 1$, $\varepsilon_3 = 0$ и энтальпия газовой фазы равна:

$$h_3 = c_3(T - T_0) + h_3^0 \quad (2.45)$$

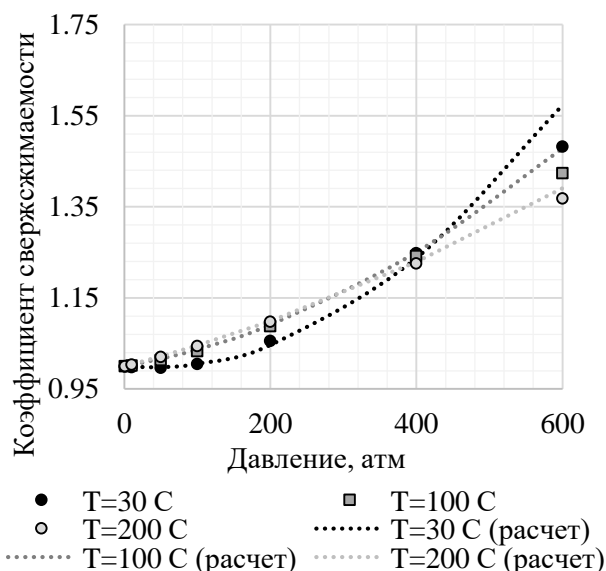


Рис. 4. Зависимость коэффициента сверхсжимаемости от температуры и давления. Точками изображены табличные данные [73], прямыми – корреляционная зависимость

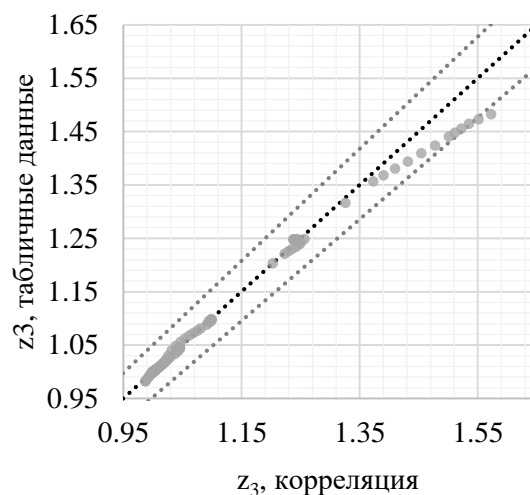


Рис. 5. Сравнение табличных [73] и расчетных значений z-фактора газа. Серыми линиями изображены $\pm 5\%$ отклонение табличных и расчетных данных.

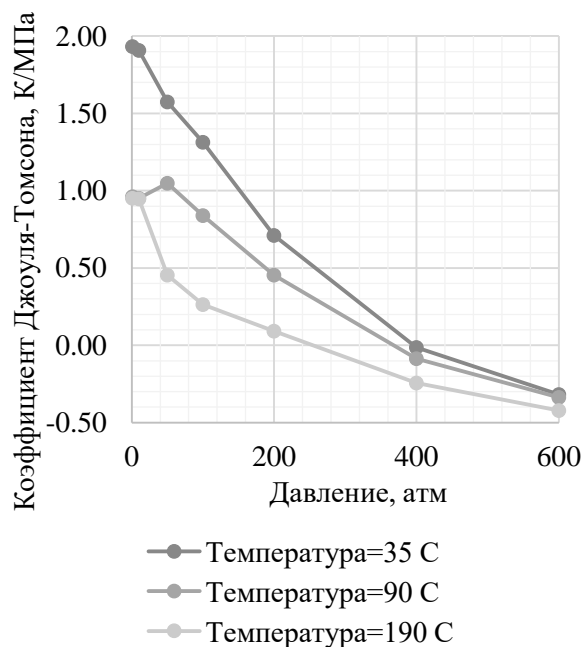


Рис. 6. Зависимость коэффициента Джоуля-Томсона азота от температуры и давления [73]

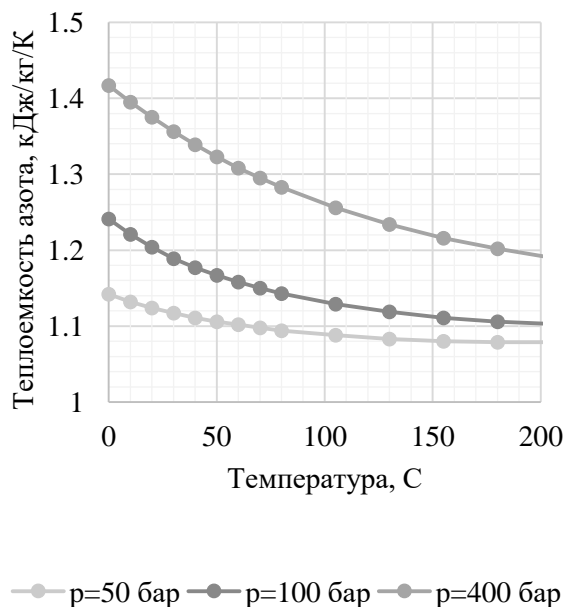


Рис. 7. Зависимость теплоемкости азота Джоуля-Томсона от температуры и давления [73]

2.10. Свойства нефтяной фазы

В данной работе не учитывается влияние компонентного состава нефтяной фазы на ее плотность. Плотность нефти в пластовых условиях и плотность твердых парафиновых отложений считаются одинаковыми и равными ρ_2^r . Тепловым расширением и сжимаемостью твердого парафина пренебрегается:

$$\rho_{2k}^r = \rho_2^r, k = \overline{0,1},$$
$$\rho_4 = \rho_2^r.$$

Коэффициент сжимаемости нефти β_2 лежит в диапазоне $1 \div 5 \cdot 10^{-4}$ 1/атм [52], для расчетов принято значение $\beta_2 = 1 \cdot 10^{-4}$ 1/атм. Используется типичное значение коэффициента термического расширения нефти $\alpha_2 = 10^{-3}$ 1/К [74]. Теплоемкость нефти c_2 изменяется в пределах $1.7 \div 2.7$ кДж/кг/К. Для расчетов принято среднее значение $c_2 = 2.0$ кДж/кг/К [75].

Зависимость вязкости нефти от температуры задается по известной зависимости Льюиса и Скуайера (Lewis and Squires) [76]:

$$\mu_2^n = \mu_{2r}^n + \frac{T - T_r}{T^*} \quad (2.46)$$

где $n = 0.266$, $T^* = 233$ – константы, μ_{2r} – вязкость нефти при температуре T_r . Зависимость (2.46) не имеет неизвестных параметров и позволяет с достаточной точностью описать экспериментальные данные. На рис. 8 приведено сравнение корреляционной зависимости (2.46) с лабораторными замерами зависимости вязкости нефти от температуры по месторождению X и месторождению Y. Наблюдается хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений, что подтверждает корректность использования зависимости (2.46) в дальнейших оценочных расчетах.

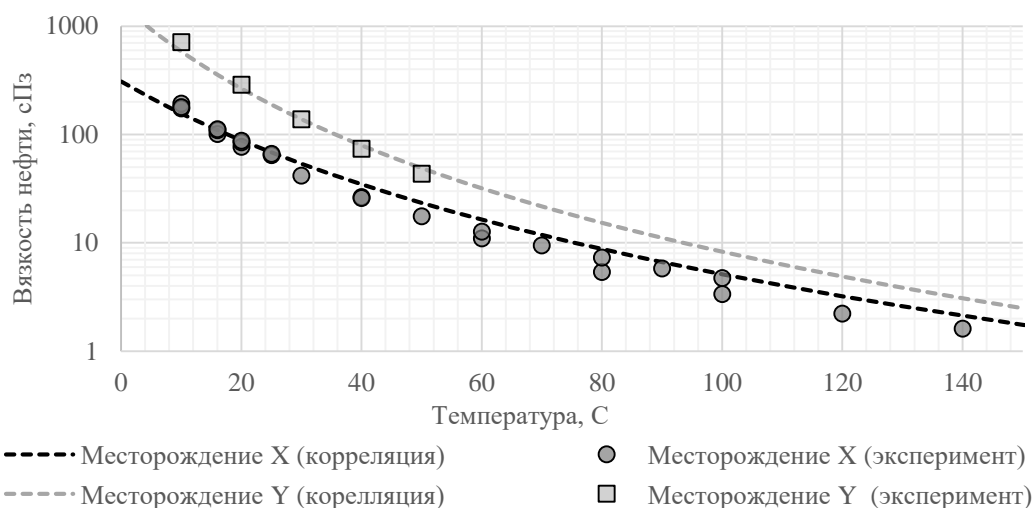


Рис. 8. Сравнение корреляционной зависимости Льюиса и Скуайера с лабораторными замерами вязкости нефти

2.11. Настройка модели термодинамического равновесия «нефть - твердый парафин» на литературные данные

При вычислении равновесия «нефть - твердый парафин» используется описанная выше упрощенная модель термодинамического равновесия (2.16)-(2.19). На рис. 9 изображены результаты настройки модели на литературные данные [56][57][77]. В работах [56][77] приведены экспериментальные данные, в работе [57] – результаты подробного термодинамического моделирования фазового равновесия «нефть – твердый парафин».

Настройка упрощенной модели термодинамического равновесия проводилась по следующему алгоритму:

1. Компоненты с углеродным числом ниже 18 выделялись в легкий псевдокомпонент, выше 18 – в тяжелый псевдокомпонент.
2. Исходя из полного компонентного состава пластовой нефти $\{\tilde{x}_{2k}\}$ находились молярные массы псевдокомпонентов M_{2k} , и их мольные доли в смеси x_{2k} :

$$\begin{aligned}
x_{21} &= \sum_{i<18} \tilde{x}_{2i}, & x_{22} &= \sum_{i\geq 18} \tilde{x}_{2i}, \\
M_1 x_1 &= \sum_{i<18} x_i M_i, & M_2 x_2 &= \sum_{i\geq 18} x_i M_i.
\end{aligned}
\tag{2.47}$$

3. Модель термодинамического равновесия настраивалась на экспериментальные замеры (или результаты расчета) зависимости мольной доли твердой фазы X_s от температуры T . Константы T_f и Δh_{22} подбирались путем минимизации функционала

$$\Delta^2(T_f, \Delta h_{22}) = \sum_n \left(\tilde{X}_{sn} - x_2 + \frac{1 - x_2}{K_2(T_n, T_f, \Delta h_{22}) - 1} \right)^2 \rightarrow 0,
\tag{2.48}$$

где \tilde{X}_{4n} – измеренное при температуре T_n значение мольной доли твердой фазы.

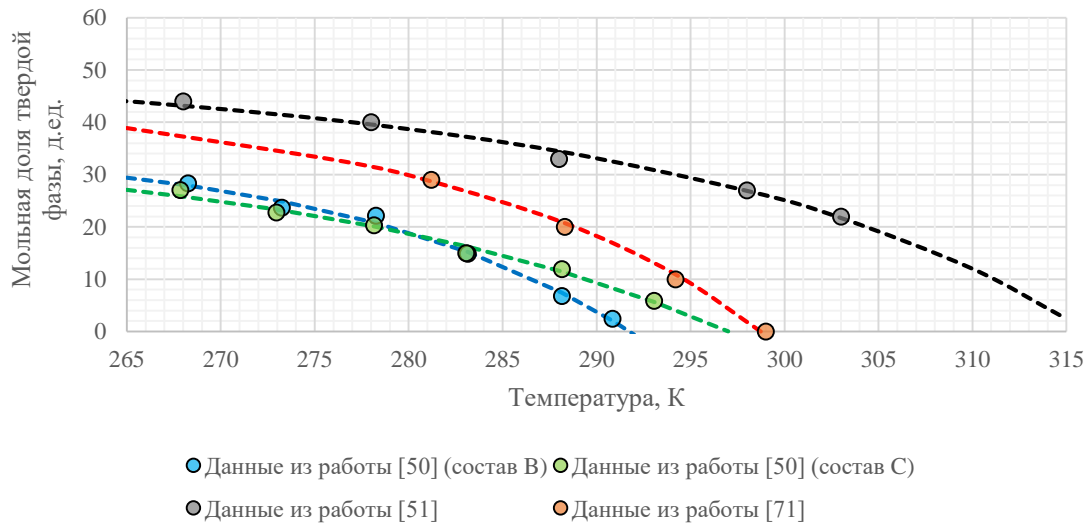


Рис. 9. Настройка модели термодинамического равновесия на литературные данные

Таким образом, упрощенная модель термодинамического равновесия (2.16)-(2.19) с хорошей точностью позволяет описать изменение мольной доли твердой фазы при изменении температуры, полученное экспериментальным путем или в результате подробного термодинамического моделирования.

Найденные в результате настройки параметры тяжелого псевдокомпонента приведены в таблица 4. Энтальпия плавления тяжелого

компонента Δh_{22} изменяется в зависимости от его компонентного состава в диапазоне $15 \div 40$ кДж/моль, температура плавления твердого компонента T_f изменяется в диапазоне $330 \div 410$ К.

Таблица 4. Параметры модели термодинамического равновесия.

Параметр	Работа [56] (Состав А)	Работа [56] (Состав В)	Работа [56] (Состав С)	Работа [57]	Работа [77]
Молярная масса, M_2 , г/моль	310	310	312	380	380
Энтальпия плавления, Δh_{22} кДж/моль	40	15	28	18.5	23
Температура плавления, T_f , К	340	410	370	350	330
Активность компонента, γ_{22}	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

2.12. Свойства пласта

При задании теплофизических свойств пласта использовались данные из классических учебников [39,40,75,78], использовались средние значения плотности ρ_0 , теплоемкости c_0 и теплопроводности κ_0 породы:

$$\rho_0 = 2700 \text{ кг/м}^3, c_0 = 1.0 \text{ кДж/кг/К}, \kappa_0 = 1.8 \text{ Вт/м/К} \quad (2.49)$$

Плавление и кристаллизация твердого парафина и вовлечение его в поток влияет на проницаемость породы. Это влияние описывалось в рамках модели Козени-Кармана:

$$\frac{k}{k_0} = C \frac{m'^3}{(1 - m')^2}, \quad (2.50)$$

k_0, m – проницаемость и пористость пласта, при условии, что все парафины находятся в жидком состоянии $s_4 = 0$, $m' = m(1 - s_4)$ – пористость заполненного парафинами пласта. Порода и твердый парафин считались несжимаемыми.

2.13. Относительные фазовые проницаемости

Использовалась модель относительных фазовых проницаемостей Кори, основанная на степенном законе [79]. Относительные фазовые проницаемости в системе вода-нефть:

$$k_1 = k_{10}s_1^{n_1}, \quad k_{2-1} = k_{20-3}(1 - s_1 - s_3)^{n_{2-1}}, \quad (2.51)$$

в системе газ-нефть:

$$k_3 = k_{30}s_3^{n_3}, \quad k_{2-3} = k_{20-3}(1 - s_1 - s_3)^{n_{2-3}}, \quad (2.52)$$

k_{2-1} – относительная проницаемость по нефти при вытеснении водой, k_{2-3} – относительная проницаемость по нефти при вытеснении газом, k_{i0} – концевые точки фазовых кривых. Для расчета проницаемости по нефти в присутствии газа и воды использовалась линейная модель Бейкера [80]:

$$k_2 = \frac{k_{2-1}s_1 + k_{2-3}s_3}{s_1 + s_3}, \quad (2.53)$$

В целях упрощения не учитывались остаточная насыщенность водой и нефтью, а также критические насыщенности фазами. Константы зависимостей (2.51)-(2.52) оценивались на основе относительной фазовой проницаемости месторождения X (рис. 10).

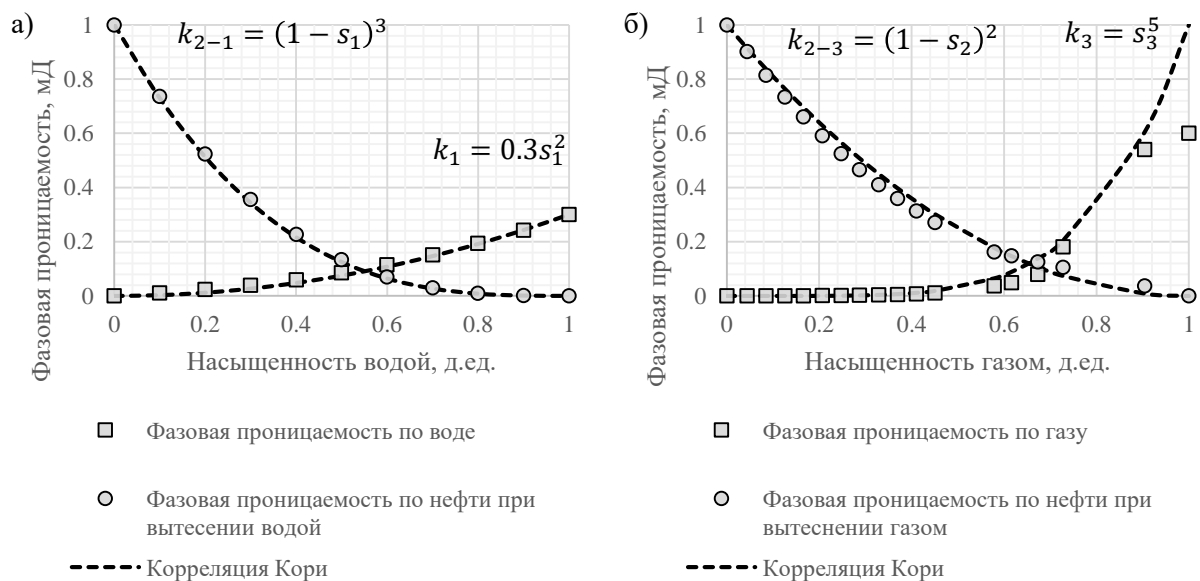


Рис. 10. Настройка модели Кори для системы вода-нефть (а) и газ-нефть (б).

В оценочных расчетах фазовая проницаемость в системе вода-нефть находилась по формуле:

$$k_1 = 0.3s_1^2, \quad k_{2-1} = (1 - s_1 - s_3)^3, \quad (2.54)$$

в системе газ-нефть:

$$k_3 = s_3^5, \quad k_{2-3} = (1 - s_1 - s_3)^2, \quad (2.55)$$

2.14. Уравнение сохранения энергии

Во многих работах, посвященных фильтрации с учетом фазовых переходов и химических превращений, не учитывается зависимость теплоты фазового перехода и теплоты химической реакции от температуры и давления. При рассмотрении фильтрации с учетом химических превращений этот эффект может быть значительным. В данной диссертационной работе считается, что теплота плавления парафина L_2 и теплота химической реакции L_3 , отнесенная к единице массы образовавшегося газа, заданы при стандартных условиях: давлении p_0 и температуре T_0 :

$$\begin{aligned} L_2 &= h_4^0 - h_2^0, \\ L_3 &= Q_R/M_3 = h_1^0 - h_3^0. \end{aligned} \quad (2.56)$$

Из общего уравнения сохранения энергии (2.1) и калорических уравнений состояния жидких фаз, твердых фаз и газа (2.34), (2.35) и (2.44) следует уравнение переноса тепла:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[(1-m)c_0\bar{T} + \sum_{i=1}^4 ms_i\rho_i c_i \bar{T} - \sum_{i=1}^3 ms_i\rho_i c_i \eta_i^* \bar{p} \right] + \nabla \cdot \left[\sum_{i=1}^3 (\rho_i c_i \bar{T} - \rho_i c_i \varepsilon_i^* \bar{p}) \mathbf{u}_i \right] = \\ = L_3 J_3 - L_2 J_2, \\ \bar{p} = p - p_0, \bar{p} = T - T_0, \\ \eta_i^* = \frac{1}{\rho_i c_i} + \varepsilon_i^*, \varepsilon_i^* = \frac{(\alpha_i T_r - 1)}{\rho_i^r c_i}, i = \overline{1,2}. \end{aligned} \quad (2.57)$$

В (2.57) для краткости записи опущены слагаемые, связанные с потоками тепла за счет теплопроводности.

В случае, если не учитывать адиабатический эффект для жидких фаз, полагая $\varepsilon_i^* = -1/(\rho_i c_i)$, $\eta_i^* = 0$, $i = \overline{1,2}$ и считать газ идеальным, уравнение переноса тепла (2.57) имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[(1-m)c_0\bar{T} + \sum_{i=1}^4 ms_i\rho_i c_i\bar{T} - ms_3\bar{p} \right] + \nabla \cdot \sum_{i=1}^3 \rho_i c_i \bar{p} \mathbf{u}_i + \nabla \cdot \sum_{i=1}^2 \bar{p} \mathbf{u}_i = \\ = L_3 J_3 - L_2 J_2. \end{aligned} \quad (2.58)$$

2.15. Преобразование уравнений переноса химических компонентов

Уравнения переноса компонентов бинарной смеси удобно записать через молярные концентрации реагентов a и y . Уравнения неразрывности для компонентов первой фазы, входящие в исходную систему уравнений (2.1), с учетом выражений (2.5)-(2.10) примут вид:

$$\frac{\partial}{\partial t} (ms_1[C_{1k}]) + \nabla \cdot ([C_{1k}]\mathbf{u}_1) = ms_1 j_{1k}, k = \overline{0,4}, \quad (*)$$

или:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (ms_1 y) + \nabla \cdot (y\mathbf{u}_1) &= -ms_1 j, \\ \frac{\partial}{\partial t} (ms_1 a) + \nabla \cdot (a\mathbf{u}_1) &= 0, \\ C_{10} &= 1 - \sum_{k=1}^4 \frac{(M_{11} + M_{14})y + (M_{12} + M_{13})a}{\rho_1}. \end{aligned} \quad (2.59)$$

Уравнение движения первой фазы (2.2) с учетом уравнения состояния (2.29) и уравнений неразрывности (2.59) можно записать в виде:

$$\frac{\partial (ms_1 \rho_{10})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_{10} \mathbf{u}_1) = -ms_1 j (M_3 - \rho_y). \quad (2.60)$$

3. Глава 3. Методы и алгоритмы численного решения

В данной главе описывается численное решение сформулированной в главе 2 системы дифференциальных уравнений, состоящее из нескольких основных этапов:

- выбор метода дискретизации по времени и метода совместного решения уравнений;
- дискретизация уравнений по пространству, получение системы линейных алгебраических уравнений (СЛАУ);
- выбор алгоритма решения СЛАУ;
- программная реализация.

На основе численного решения системы дифференциальных уравнений создан программный комплекс (ПК), позволяющий проводить гидродинамический расчет обработки скважины тепловыделяющей бинарной смесью, а также расчет последующей добычи нефти из нагретого пласта. При создании ПК использовались библиотеки программной платформы OpenFOAM [81]. Эта платформа представляет собой инструментарий, упрощающий процесс написания программы, а также подготовку расчета и обработку его результатов. В пакет OpenFOAM входит набор C++ библиотек, реализующих нахождение коэффициентов дискретизационной матрицы и алгоритмы решения СЛАУ, а также инструменты для подготовки сетки, для задания начальных и граничных условий, для обработки и визуализации результатов расчета.

Программная платформа OpenFOAM используется для решения широкого класса задач механики сплошной среды, в том числе для решения задач подземной гидродинамики [82,83]. Например, в работе [83] на базе OpenFOAM создается программа для моделирования фильтрации двух несжимаемых флюидов IMPES-методом. OpenFOAM распространяется под лицензией GNU GPL, что позволяет на основе открытого исходного кода модифицировать существующие или создавать собственные программы, в том числе и для коммерческого использования.

3.1. Выбор метода совместного решений уравнений

При решении системы уравнений (2.1) использовался описанный во многих классических работах [84,85] IMPES-алгоритм (неявный по давлению, явный по насыщенности). Идея IMPES-алгоритма состоит в том, что из исходной системы уравнений путем арифметических операций исключаются слагаемые, зависящие от неизвестных на текущем временном шаге насыщенностей. Полученное уравнение для давления решается неявно. Насыщенности в найденном поле давлений пересчитываются явно.

Преимуществами IMPES-метода по сравнению с полностью неявными методами, например, SS-методом являются:

- экономия вычислительных ресурсов, связанная с тем, что лишь одно уравнение решается неявно [85];
- явные схемы предпочтительнее для параллельных вычислений [86];
- простота реализации алгоритма в программном комплексе OpenFOAM, реализация SS-алгоритма потребовала бы модификации исходного кода, реализующего решение СЛАУ;
- широкая распространенность метода для моделирования динамики жидкостей и газов в пористой среде [57,83,86].

Недостатком IMPES-метода является то, что для обеспечения устойчивости получаемых решений требуется выполнение ограничений, накладываемых на временной шаг. Существует большое количество работ, посвященных оптимизации IMPES-алгоритма. Например, в [84] описан SEQ-метод, базирующийся на IMPES-алгоритме, предполагающий неявное решение уравнений для насыщенностей с использованием линеаризованных проводимостей. В работе [86] предлагается снизить ограничение на шаг по времени путем введения в исходные уравнения фильтрации дополнительных релаксационных слагаемых. В работе [87] решение неявного уравнения для давления проводится на подробной расчетной сетке, после чего проводится апскелинг (изменение размерности расчетной сетки) поля давлений и

уравнения насыщенности решаются явно на более грубой сетке, это также позволяет снизить ограничение на шаг по времени.

В данной диссертационной работе не рассматривается вопрос оптимизации численного решения уравнений, используется классический IMPES-алгоритм. При вычислении нелинейных коэффициентов, а также неизвестных источников членов используется метод простой итерации.

3.2. Дискретизация временных производных

Дискретизация временных производных по времени проводилась с использованием следующего шаблона:

$$\frac{\partial(abc)}{\partial t} \approx \frac{(abc)^{n+1} - (abc)^n}{\Delta t} = b^n c^n \left(\frac{\Delta a}{\Delta t}\right)^{n+1} + a^{n+1} c^n \left(\frac{\Delta b}{\Delta t}\right)^{n+1} + a^{n+1} b^{n+1} \left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)^{n+1}, \quad (*)$$

$$\left(\frac{\Delta f}{\Delta t}\right)^{n+1} = \frac{f^{n+1} - f^n}{\Delta t}, f = \{a, b, c\}.$$

Верхним индексом $(n + 1)$ обозначены неизвестные на текущем временном шаге переменные, верхним индексом n – рассчитанные на предыдущем временном шаге значения, Δt – величина временного шага. Уравнения движения фаз после дискретизации по времени имеют вид:

$$\begin{aligned} m \frac{s_1^{n+1} \rho_{10}^{n+1} - s_1^n \rho_{10}^n}{\Delta t} + \nabla \cdot \left(\frac{\rho_{10}^n k k_1^n}{\mu_1^n} \nabla p^{n+1} \right) &= -m s_1^{n+1} j^{n+1} (M_3 - \rho_y), \\ m \frac{s_2^{n+1} \rho_2^{n+1} - s_2^n \rho_2^n}{\Delta t} + \nabla \cdot \left(\frac{\rho_2^n k k_2^n}{\mu_2^n} \nabla p^{n+1} \right) &= \rho_2^{n+1} s_2^{n+1} k_2^{n+1} (C_{22}^* - C_{22})^{n+1}, \\ m \frac{s_3^{n+1} \rho_3^{n+1} - s_3^n \rho_3^n}{\Delta t} + \nabla \cdot \left(\frac{\rho_3^n k k_3^n}{\mu_3^n} \nabla p \right) &= m s_1^{n+1} j^{n+1} M_3, \\ m \frac{s_4^{n+1} \rho_4 - s_4^n \rho_4}{\Delta t} &= -\rho_2^{n+1} s_2^{n+1} k_2^{n+1} (C_{22}^* - C_{22})^{n+1}. \end{aligned} \quad (3.1)$$

С учетом (*):

$$\begin{aligned} \frac{s_1^n m}{\rho_{10}^{n+1}} \left(\frac{\Delta \rho_{10}}{\Delta t}\right)^{n+1} + m \left(\frac{\Delta s_1}{\Delta t}\right)^{n+1} + \frac{1}{\rho_{10}^{n+1}} \nabla \cdot \left(\frac{\rho_{10}^n k k_1^n}{\mu_1^n} \nabla p^{n+1} \right) &= -\frac{m s_1^{n+1} j^{n+1} (M_3 - \rho_y)}{\rho_{10}^{n+1}}, \\ \frac{s_2^n m}{\rho_2^{n+1}} \left(\frac{\Delta \rho_2}{\Delta t}\right)^{n+1} + m \left(\frac{\Delta s_2}{\Delta t}\right)^{n+1} + \frac{1}{\rho_2^{n+1}} \nabla \cdot \left(\frac{\rho_2^n k k_2^n}{\mu_2^n} \nabla p^{n+1} \right) &= s_2^{n+1} k_2^{n+1} (C_{22}^* - C_{22})^{n+1}, \\ \frac{s_3^n m}{\rho_3^{n+1}} \left(\frac{\Delta \rho_3}{\Delta t}\right)^{n+1} + m \left(\frac{\Delta s_3}{\Delta t}\right)^{n+1} + \frac{1}{\rho_3^{n+1}} \nabla \cdot \left(\frac{\rho_3^n k k_3^n}{\mu_3^n} \nabla p^{n+1} \right) &= \frac{m s_1^{n+1} j^{n+1} M_3}{\rho_3^{n+1}}, \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$m \frac{s_4^{n+1} - s_4^n}{\Delta t} = - \frac{\rho_2^{n+1} s_2^{n+1} k_2^{n+1} (C_{22}^* - C_{22})^{n+1}}{\rho_4}.$$

После сложения уравнений (3.2) получается уравнения для давления:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^3 \frac{s_i^n m}{\rho_i^{n+1}} \left(\frac{\Delta \rho_i}{\Delta t} \right)^{n+1} + \frac{1}{\rho_i^{n+1}} \nabla \cdot \left(\frac{\rho_i^n k k_i^n}{\mu_i^n} \nabla p^{n+1} \right) \\ = s_2^{n+1} k_2^{n+1} (C_{22}^* - C_{22})^{n+1} \left[1 - \frac{\rho_2^{n+1}}{\rho_4} \right] - m s_1^{n+1} j^{n+1} \left[\frac{(M_3 - \rho_y)}{\rho_{10}^{n+1}} + \frac{M_3}{\rho_3^{n+1}} \right]. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Плотности фаз – функции давления и температуры. Производные плотности по времени можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta f}{\Delta t} \right)^{n+1} = \frac{f(p^{n+1}, T^n) - f(p^n, T^n)}{p^{n+1} - p^n} \left(\frac{\Delta p}{\Delta t} \right)^{n+1} + \frac{f(p^{n+1}, T^{n+1}) - f(p^{n+1}, T^n)}{T^{n+1} - T^n} \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)^{n+1}, \quad (**) \\ f = \{\rho_{10}, \rho_2, \rho_3\}. \end{aligned}$$

Коэффициенты уравнений (3.1) и (3.3) зависят от неизвестных значений давления, температуры и насыщенности. При вычислении этих коэффициентов используются значения на предыдущей итерации или на предыдущем временном шаге (метод простой итерации).

3.3. Алгоритм численного решения уравнений [48]

Алгоритм решения можно разбить на несколько шагов:

1. Нахождение приближенного поля давлений

$$\begin{aligned} C_0 \left(\frac{\Delta p}{\Delta t} \right)^{n+1} + \sum_{i=1}^3 \nabla \cdot \left(\frac{\rho_i^n k k_i^n}{\mu_i^n \rho_i(p^v, T^\mu)} \nabla p^{n+1} \right) + C_T \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)^\mu + C_J + C_P = 0, \\ C_0 = \sum_{i=1}^3 \frac{s_i^n m}{\rho_i(p^v, T^\mu)} \frac{\rho_i(p^v, T^n) - \rho_i(p^n, T^n)}{p^v - p^n}, \\ C_P = - \sum_{i=1}^3 \nabla \cdot \left(\frac{1}{\rho_i(p^v, T^\mu)} \right) \cdot \left(\frac{\rho_i^n k k_i^n}{\mu_i^n} \nabla p^v \right), \\ C_T = \sum_{i=1}^3 \frac{s_i^n m}{\rho_i(p^v, T^\mu)} \frac{\rho_i(p^v, T^\mu) - \rho_i(p^v, T^n)}{T^\mu - T^n}, \\ C_J = m s_1^\mu j^\mu \left[\frac{(M_3 - \rho_y)}{\rho_{10}(p^v, T^\mu)} + \frac{M_3}{\rho_3(p^v, T^\mu)} \right] - s_2^\mu k_2^\mu (C_{22}^* - C_{22})^\mu \left[1 - \frac{\rho_2(p^v, T^\mu)}{\rho_4} \right]. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Верхним индексом ν и μ обозначен номер итерации. Из уравнения (3.4) можно найти приближенное поле давлений p^* . Уравнение (3.4) решается итерационно до тех пор, пока отличие решения уравнения (3.4) p^* и значение, полученное на предыдущей итерации p^ν , не будут достаточно близки:

$$\max|p^* - p^\nu| < \epsilon_p, \quad (3.5)$$

ϵ_p – заданная точность.

2. Нахождение приближенного значения насыщенностей

Найденное решение уравнения (3.4) p^* подставляется в систему уравнений (3.1), насыщенности фазами пересчитываются явным методом:

$$\begin{aligned} m \frac{s_1^{n+1} \rho_{10}(p^*, T^\mu) - s_1^n \rho_{10}^n}{\Delta t} + \nabla \cdot \left(\frac{\rho_{10}^n k k_1^n}{\mu_1^n} \nabla p^* \right) &= -m s_1^\mu j^\mu (M_3 - \rho_y), \\ m \frac{s_2^{n+1} \rho_2(p^*, T^\mu) - s_2^n \rho_2^n}{\Delta t} + \nabla \cdot \left(\frac{\rho_2^n k k_2^n}{\mu_2^n} \nabla p^* \right) &= \rho_2(p^*, T^\mu) s_2^\mu k_2^\mu (C_{22}^* - C_{22})^\mu, \\ m \frac{s_3^{n+1} \rho_3(p^*, T^\mu) - s_3^n \rho_3^n}{\Delta t} + \nabla \cdot \left(\frac{\rho_3^n k k_3^n}{\mu_3^n} \nabla p^* \right) &= m s_1^\mu j^\mu M_3, \\ m \frac{s_4^{n+1} \rho_4 - s_4^n \rho_4}{\Delta t} &= -\rho_2(p^*, T^\mu) s_2^\mu k_2^\mu (C_{22}^* - C_{22})^\mu. \end{aligned} \quad (3.6)$$

3. Нахождение приближенного значения концентрации и температуры

В результате решения уравнений (3.6) получаются приближенные значения насыщенности $\{s_i^*, i = \overline{1,4}\}$, которые используются при явном вычислении концентрации компонентов:

$$\begin{aligned} m \frac{s_1^* y^{n+1} - s_1^n y^n}{\Delta t} + \nabla \cdot \left(\frac{y^n k k_3^n}{\mu_3^n} \nabla p^* \right) &= -m s_1^\mu j^\mu, \\ m \frac{s_1^* a^{n+1} - s_1^n a^n}{\Delta t} + \nabla \cdot \left(\frac{a^n k k_3^n}{\mu_3^n} \nabla p^* \right) &= 0, \\ m \frac{s_2^* C_{22}^{n+1} \rho_2(p^*, T^\mu) - s_2^n C_{22}^n \rho_2^n}{\Delta t} + \nabla \cdot \left(\frac{C_{22}^n \rho_2^n k k_2^n}{\mu_2^n} \nabla p^* \right) &= \rho_2(p^*, T^\mu) s_2^\mu k_2^\mu (C_{22}^* - C_{22})^\mu \end{aligned} \quad (3.7)$$

и температуры:

$$\begin{aligned}
& \frac{(1-m)c_0(\bar{T}^{n+1} - \bar{T}^n)}{\Delta t} + \sum_{i=1}^4 \frac{m(s_i^{\mu+1}\rho_i^{\nu,\mu}c_i^{\mu+1}\bar{T}^{n+1} - s_i^n\rho_i^nc^n\bar{T}^n)}{\Delta t} + F_T + F_P - D_P \\
& = \nabla \cdot \kappa \nabla T^{n+1} + C_J, \\
& F_T = \sum_{i=1}^3 \rho_i^{\nu,\mu} \left[\nabla \cdot \left(\frac{\rho_i^n c_i^n \bar{T}^n \lambda_i^n}{\rho_i^{\nu,\mu}} \nabla p^\nu \right) - \nabla \left(\frac{1}{\rho_i^{\nu,\mu}} \right) \cdot (\rho_i^n c_i^n \bar{T}^n \lambda_i^n \nabla p^\nu) \right], \\
& F_P = - \sum_{i=1}^3 \rho_i^{\nu,\mu} \left[\nabla \cdot \left(\frac{\rho_i^n c_i^n \varepsilon_i^* \bar{p}^n \lambda_i^n}{\rho_i^{\nu,\mu}} \nabla p^\nu \right) - \nabla \left(\frac{1}{\rho_i^{\nu,\mu}} \right) \cdot (\rho_i^n c_i^n \varepsilon_i^* \bar{p}^n \lambda_i^n \nabla p^\nu) \right], \\
& D_p = \frac{m\eta_3^*(s_3^{\mu+1}\rho_3^{\nu,\mu}c_3\bar{p}^\nu - s_3^n\rho_3^nc_3\bar{p}^n)}{\Delta t}, \\
& C_J = ms_1^\mu L_3 M_3 j^\mu - L_2 \rho_2^{\nu,\mu} s_2^\mu k_2 (C_{22}^* - C_{22})^{\nu,\mu}.
\end{aligned} \tag{3.8}$$

4. Переход на следующую итерацию или на следующий временной шаг

Значения на $(\mu + 1)$ -й итерации обновляются:

$$f^{\mu+1} = f^*, f^* = y^*, a^*, C_{22}^*, T^*, s_i^*, i = \overline{1,4}, \tag{3.9}$$

где $y^*, a^*, C_{22}^*, T^*, s_i^*$ - найденные на предыдущей μ -й итерации приближенные поля концентрации, температуры и насыщенности. Затем повторно решается уравнение (3.4). Процесс продолжается до тех пор, пока насыщенности и концентрации не станут достаточно близки:

$$\begin{aligned}
\max |s_3^* - s_3^\mu| & < \epsilon_s, \\
\max |y^* - y^\mu| & < \epsilon_y,
\end{aligned} \tag{3.10}$$

ϵ_s, ϵ_y – заданная точность. Проверяются только зависящие в наибольшей степени от значений, полученных на предыдущей итерации (3.10): насыщенность газовой фазой s_3 и концентрация активных компонентов в водном растворе y .

Описанный выше алгоритм решения схематично в виде блок-схемы изображен на рис. 11.

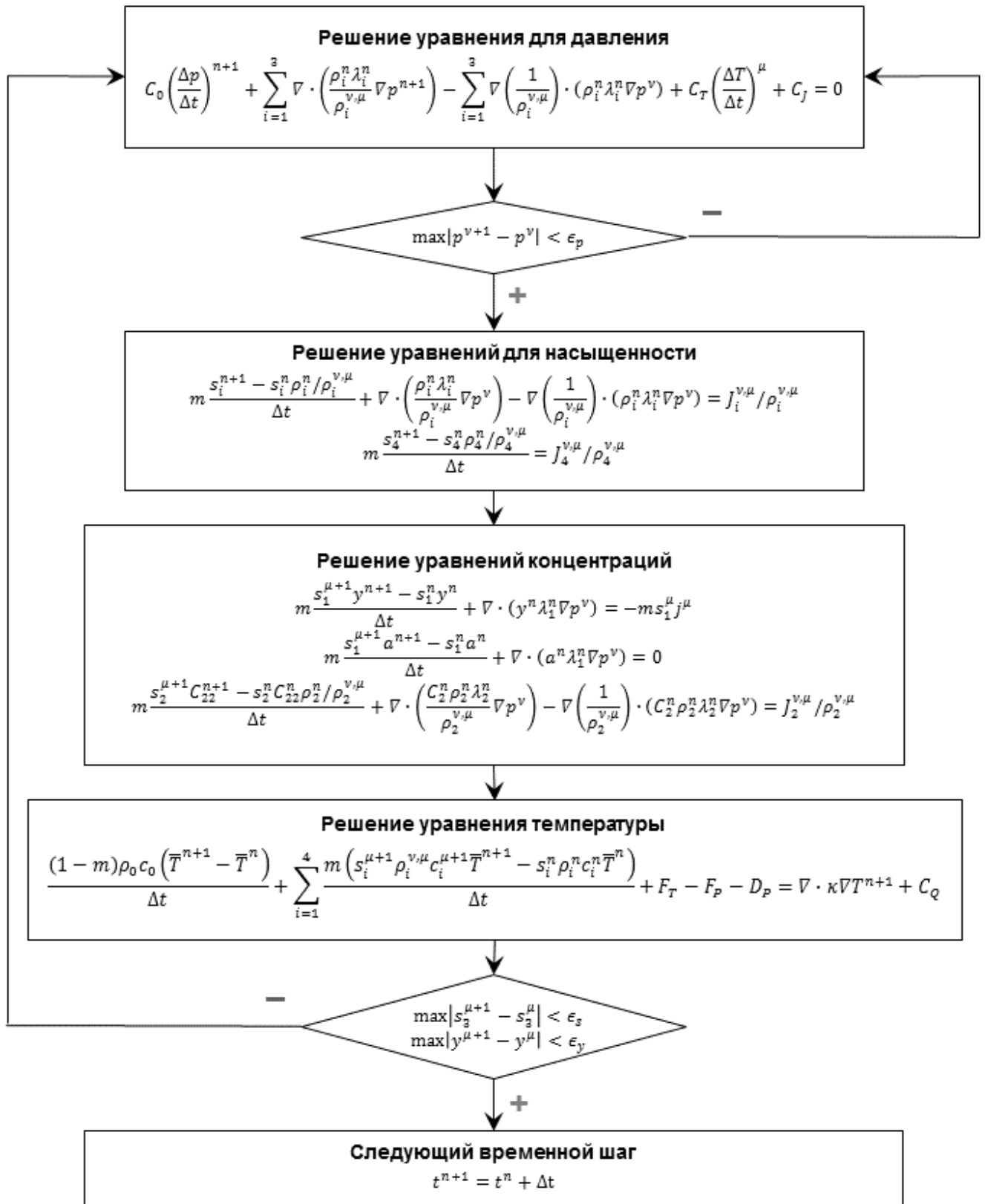


Рис. 11. Принципиальная блок-схема алгоритма численных решений

3.4. Выбор метода пространственной дискретизации

В основе всех численных методов лежит процедура пространственной дискретизации – замена непрерывной информации, содержащейся в точном решении дифференциальных уравнений, дискретными значениями. Целью проведения этой процедуры является получения дискретных аналогов исходных дифференциальных уравнений – алгебраических уравнений, которые можно решить известными математическими методами.

Дискретизация может быть осуществлена множеством способов. Наиболее популярные из них это:

- метод конечных разностей (МКР) – производных представляются конечными разностями,
- метод конечных объемов (МКО) – основан на использовании интегральных законов сохранения,
- метод конечных элементов (МКЭ) – задача формулируется с помощью функций, каждая из которых определена в своей подобласти.

Метод конечных объёмов имеет следующие достоинства, по сравнению с методом конечных разностей и методом конечных элементов [88,89]:

- Полученный дискретный аналог дифференциального уравнения выражает закон сохранения искомой величины точно так же, как дифференциальное уравнение выражает закон сохранения для бесконечно малого объема. Таким образом, сохранение таких величин как масса, количество движения и энергия обеспечивается для каждого контрольного объема, а значит и на всей расчетной области. Это отличает МКО от МКР, при использовании которого нужно отдельно следить за выполнением законов сохранения.
- Контрольные объемы могут быть произвольной многогранной формы, создавая произвольные неструктурированные сетки. Это позволяет применять метод конечных объемов для сложных по геометрии расчетных областей. Это дает МКО преимущество по сравнению с МКР, ограниченным в основном регулярными структурированными сетками.

- Метод конечных элементов опирается на вариационную задачу о минимуме ошибки аппроксимации решения базисной функцией, а не исходные физические уравнения. Это делает метод конечных элементов более сложным в математическом плане и требует внесения в уравнения дополнительных математических модификаций. Это, а также отсутствие явных преимуществ по сравнению с МКО, делает МКЭ непопулярным для решения задач вычислительной гидрогазодинамики.
- Метод конечных объемов реализован в программном пакете OpenFOAM [100]. Существующие C++ библиотеки упрощают нахождение коэффициентов дискретизационных матриц в том числе и на неортогональных неструктурированных сетках.

В данной диссертационной работе при дискретизации дифференциальных уравнений по пространству используется метод конечных объемов. Далее в главе приведен краткий обзор МКО [90-93].

3.5. Метод конечных объемов

Дискретизации по пространству в методе контрольного объема проводится путем создания сетки: разбиения расчетной области на некоторое количество непересекающихся контрольных объемов таким образом, что каждая узловая точка лежит внутри одного из них. Форма объемов в общем случае может быть произвольна, широко распространены, например, сетки, состоящие из тетраэдров, так как они могут быть сгенерированы автоматически для произвольной геометрии. Однако обычно предпочтительнее использовать регулярные структурированные гексаэдрические сетки [94]. Типичный участок такой сетки представлен на рис. 12(а). В этой работе не будем подробно останавливаться на трудностях, возникающих при использовании неортогональных сеток, в расчетах использовались только ортогональные регулярные гексаэдрические сетки.

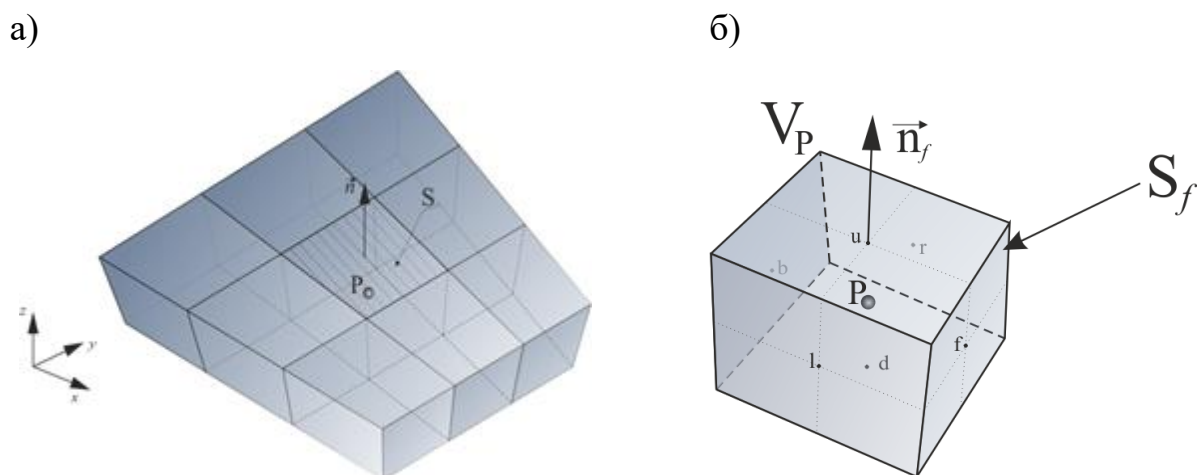


Рис. 12 Область пространства, разбитая на контрольные объемы (а), и типичный контрольный объем (б).

3.6. Теоретические основы метода конечных объёмов

Далее в главе метод конечных объемов описан на примере пространственной дискретизации дифференциального уравнения переноса произвольной скалярной физической величины C , например, массовой концентрации растворенного в движущейся жидкости компонента:

$$\frac{\partial \rho C}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} C) - \nabla \cdot (\rho D \nabla C) = J, \quad (3.11)$$

где ρ – плотность флюида, \mathbf{u} – скорость фильтрации, D – коэффициент диффузии, J – источник, описывающий генерацию некоторого количества растворенного вещества внутри элементарного объема.

Дифференциальное уравнение (3.11) в рамках МКО интегрируется по контрольному объему V_P , ограниченному поверхностью S_P с внешней нормалью \mathbf{n} (рис. 12(б)):

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V_P} \rho C dV + \int_{V_P} \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} C) dV - \int_{V_P} \nabla \cdot (\rho D \nabla C) dV = \int_{V_P} J dV. \quad (3.12)$$

Разложение подынтегральных функций в ряд Тейлора в окрестности геометрического центра контрольного объема, точки P , позволяет взять

объемные интегралы в (3.12). Для произвольной скалярной функции ψ разложение в ряд Тейлора имеет вид:

$$\psi(\mathbf{x}) = \psi_P + (\mathbf{x} - \mathbf{x}_P) \cdot (\nabla\psi)_P, \quad (*)$$

для векторной функции ξ :

$$\xi(\mathbf{x}) = \xi_P + (x_j - x_{Pj}) \mathbf{e}_i \cdot \left(\frac{\partial \xi_i}{\partial x_j} \right)_P. \quad (**)$$

Для геометрического центра контрольного объема P справедливо выражение:

$$\int_{V_P} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_P) dV = 0, \quad (***)$$

где \mathbf{x}_P – радиус-вектор точки P . Для преобразования членов уравнения (3.12), в которые входят пространственные производные, используется обобщённую теорему Остроградского-Гаусса:

$$\int_{V_P} \vec{\nabla} \times \varphi dV = \int_{S_P} d\vec{S} \times \varphi. \quad (3.13)$$

Знак « \times » означает любое тензорное произведение: скалярное, диадное или векторное произведение. Если применить (*)-(***) к каждому слагаемому уравнения (3.12) с учетом теоремы Остроградского-Гаусса (3.13) получим:

а) Временная производная

Пусть $\psi = \partial(\rho C)/\partial t$, тогда:

$$\begin{aligned} \int_{V_P} \psi dV &= \int_{V_P} \left[\psi_P + (\vec{x} - \vec{x}_P) \cdot (\vec{\nabla}\psi)_P \right] dV = \\ &= \psi_P \int_{V_P} dV + \left[\int_{V_P} (\vec{x} - \vec{x}_P) dV \right] \cdot (\nabla\psi)_P = \psi_P V_P, \end{aligned} \quad (3.14)$$

ИЛИ

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V_P} \rho C dV = \left(\frac{\partial \rho C}{\partial t} \right)_P V_P. \quad (3.14)'$$

b) *Конвективный член*

Пусть $\xi = \rho \mathbf{u} C$, тогда:

$$\begin{aligned} \int_{V_p} \nabla \cdot \xi \, dV &= \sum_f \int_{S_f} \xi \cdot \mathbf{n}_f \, dS = \\ &= \sum_f \int_{S_f} \left[\xi_f + (x_j - x_{fj}) \mathbf{e}_i \cdot \left(\frac{\partial \xi_i}{\partial x_j} \right)_f \right] \cdot \mathbf{n}_f \, dS = \sum_f \xi_f \cdot \mathbf{n}_f S_f, \end{aligned} \quad (3.15)$$

или

$$\int_{V_p} \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} C) \, dV = \sum_f F_f C_f, \quad (3.15)'$$

где индекс f принимает значения u, d, f, b, l, r и означает, что слагаемое вычисляется в геометрическом центре соответствующей грани (рис. 12(б)), $F_f = (\rho \mathbf{u})_f \cdot \mathbf{n}_f S_f$ – массовый поток через границу f .

c) *Диффузионный член*

Аналогично пункту b):

$$\int_{V_p} \nabla \cdot (\rho D \nabla C) \, dV = \sum_f (\rho D)_f (\nabla C)_f \cdot \mathbf{n}_f S_f. \quad (3.16)$$

d) *Источниковый член.*

Часто источниковый член является функцией самой зависимой переменной C , и тогда желательно учесть эту зависимость при построении дискретного аналога. Как правило, с помощью различных математических методов это слагаемое представляется в линейном виде, $J = J_u + J_p C$.

$$\int_{V_p} J_\varphi \, dV = J_1 V_p + J_2 C_p V_p. \quad (3.17)$$

Таким образом после пространственной дискретизации (3.14)-(3.17) уравнение переноса скалярной величины C (3.11) примет вид:

$$\left(\frac{\partial \rho C}{\partial t}\right)_P V_P + \sum_f F_f C_f - \sum_f (\rho D)_f (\nabla C)_f \cdot \mathbf{n}_f S_f = J_1 V_P + J_2 C_P V_P. \quad (3.18)$$

В (3.18) входят как величины, вычисленные в центрах контрольных объемов (с индексом « P »), так и величины, вычисленные в центрах поверхностей, ограничивающий контрольный объем (с индексом « f ») (рис. 12(б)). Эти величины являются зависимыми и нужно определить связь значений на гранях и значений в центрах ячеек. Для этого используются схемы интерполяции. Ниже описываются схемы интерполяции применительно к каждому слагаемому уравнения (3.18).

3.7. Дискретизация конвективного слагаемого

Рассмотрим конвективный член уравнения (3.18). Для простоты будем считать, что функция C меняется только вдоль одного направление x (рис. 13). Интерполяционные схемы для трехмерного случая формулируются аналогично. Наиболее простые способы вычисления C_f – это центральная разность (CD - central differencing) и схема «против потока» (UD - upwind differencing):

1. Значение на границе контрольного объема при использовании центральной схемы вычисляется простым усреднением:

$$C_f^{CD} = f_x C_P + (1 - f_x) C_N. \quad (3.19)$$

где $f_x = \overline{fN}/\overline{PN}$ – интерполяционный коэффициент. Индекс N означает, что значение переменной относится к соседней (neighbor) ячейке

2. При использовании схемы «против потока» значение на поверхности ячейки принимается равным значению в центре ячейки, если поток направлен наружу, и равным значению в центре соседней ячейки, если поток направлен внутрь:

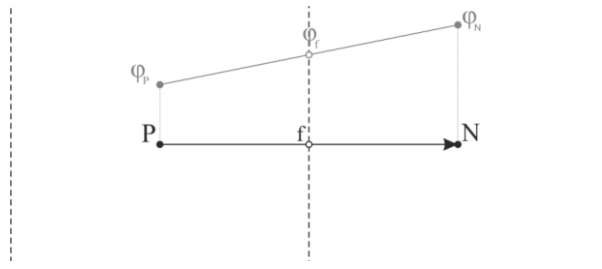


Рис. 13. Вычисление значения неизвестной величины на границе конечного объема.

$$C_f = \begin{cases} C_P, & F_f \geq 0 \\ C_N, & F_f < 0. \end{cases} \quad (3.20)$$

Центральная схема имеет второй порядок аппроксимации, однако, как и любая другая схема более высокого порядка аппроксимации, не является монотонной [95]. Это может приводить к возникновению нефизичных осцилляций решения. Схема «против потока» гарантирует монотонность получаемого решения, однако низкий порядок аппроксимации ведет к существенному искажению решения вследствие численной диффузии, что выражается в «размытии» резких границ.

Неким компромиссом между монотонностью и точностью численного решения может служить смешанная численная схема. Для уравнений переноса, выражающихся в виде (3.11) получили широкое распространения TVD-схемы (TVD - total variation diminishing) [96]. В рамках этого подхода значение на границе контрольного объема выражается в виде:

$$C_{i+1/2} = 0.5\Psi(r)(\varphi_i - \varphi_{i-1}) + \varphi_i, \quad r = \frac{\varphi_{i+1} - \varphi_i}{\varphi_i - \varphi_{i-1}}, \quad (3.21)$$

где $\Psi(r)$ – функция-ограничитель. Некоторые известные функции-ограничители приведены в таблице 5. Сравнение некоторых из них, используемых в данной работе, приведено на рис. 14. Использование выражения (3.21) приводит к тому, что на резких границах численная диффузия уменьшается путем снижения порядка аппроксимации, в остальной же области сохраняется высокая точность.

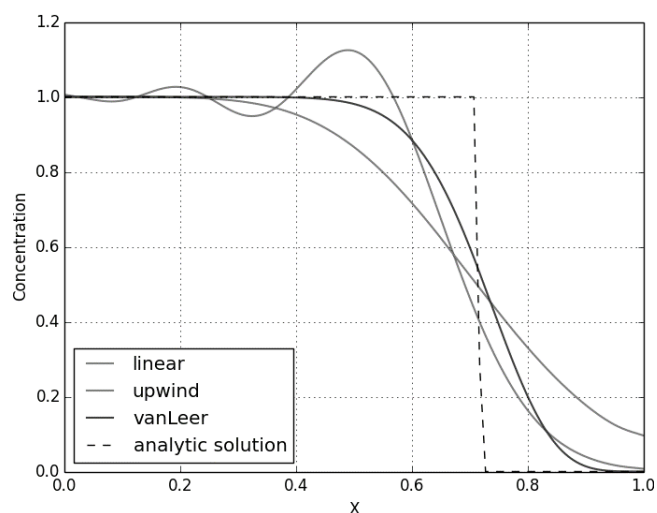


Рис. 14. Сравнение наиболее популярных численных схем дискретизации конвективного слагаемого.

В пакете OpenFOAM доступна программная реализация для большого числа TVD-схем [97]. Сравнение точности и сходимости некоторых TVD-схем приведено в [98]. В данной работе при дискретизации конвективных слагаемых уравнений переноса используется схема vanLeer (таблица 5).

Таблица 5. Функции-ограничители некоторых TVD-схем.

Схема	Название в OpenFOAM	Функция-ограничитель
Центральная линейная схема	linear	$\Psi(r) = r$
Схема с разностями против потока	upwind	$\Psi(r) = 0$
Центральная линейная схема с ограничителем (minMod)	limitedLinear k	$\Psi(r) = \max\left(\min\left(\frac{2r}{k}, 1\right), 0\right)$ $0 \leq k \leq 1$
Схема van Leer	vanLeer	$\Psi(r) = \frac{r + r }{r + 1}$
MUSCL	MUSCL	$\Psi(r) = \max(\min(2r, 0.5r + 0.5, 2), 0)$

3.8. Дискретизация диффузионного слагаемого

Рассмотрим диффузионный член уравнения (3.18). Существует, по крайней мере, два способа вычислить градиент $(\nabla C)_f$ в центре граничной поверхности контрольного объема. Первая – интегрирование по формуле Остроградского-Гаусса (3.13):

$$\int_{V_P} \nabla C \, dV = \int_S C \mathbf{n} dS \approx \sum_f C_f \mathbf{n}_f S_f \Rightarrow (\nabla C)_P \approx \frac{\sum_f C_f \mathbf{n}_f S_f}{V_P}, \quad (3.22)$$

после чего можно применить процедуру интерполяции для вычисления значения $(\nabla C)_f$ на границе контрольного объема (3.19)-(3.21)

Второй способ – найти на границе нормальную производную $\mathbf{n} \cdot (\nabla C)_f = (\partial C / \partial \mathbf{n})_f$, используя известные формулы из МКР, например центральную разность:

$$\mathbf{n}_f \cdot (\nabla C)_f = S_f \frac{C_N - C_P}{PN} \quad (3.23)$$

В данной работе используется формула (3.23). Данный способ требует меньше вычислений и обеспечивает меньшую погрешность, но применим только для ортогональных сеток.

3.9. Дискретизация граничных условий

Граничные условия могут быть двух типов: условия Дирихле (на границе расчетной области задается значение неизвестного параметра) и условие Неймана (на границе расчетной области задается нормальная производная неизвестного параметра). Существуют еще смешанные граничные условия, которые не рассматриваются в данной работе.

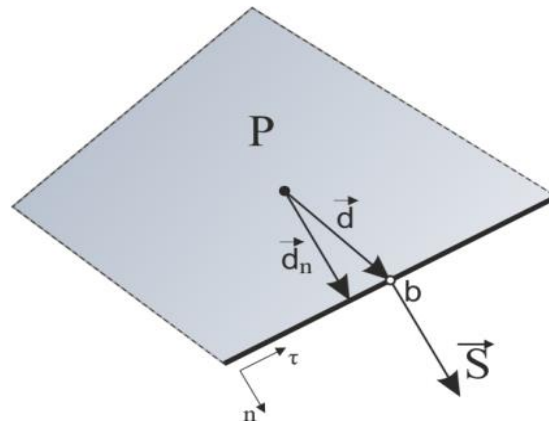


Рис. 15. Граничный контрольный объем.

Контрольный объем P , ограничен с одной стороны границей расчетной области b . Вектор между центром объема и центром границы $Pb = \mathbf{d}$; компонента вектора \mathbf{d} , перпендикулярная границе равна \mathbf{d}_n (рис. 15). Слагаемые уравнения (3.18) для различных граничных условий на границе расчетной области b вычисляются по формулам, приведенным в таблица 6.

Таблица 6. Дискретизация граничных условий.

Граничное условие	Формула
Фиксированное значение	$\begin{cases} C_b = C_P \\ \mathbf{n} \cdot (\nabla C)_b = \frac{\varphi_b - \varphi_P}{ \mathbf{d}_n } \end{cases}$
Фиксированный градиент, $g_b = (\partial C / \partial \mathbf{n})_b$	$\begin{cases} \mathbf{n} \cdot (\nabla C)_b = g_b \\ C_b = C_P + \mathbf{d}_n \cdot (\nabla C)_b = C_P + \mathbf{d}_n \cdot g_b \end{cases}$
Нулевой градиент, $g_b = 0$	$\begin{cases} \mathbf{n} \cdot (\nabla C)_b = 0 \\ C_b = C_P \end{cases}$

3.10. Представление задачи в виде СЛАУ

Как показано выше, значения неизвестных величин на границах контрольных объемов $C_f, (\nabla C)_f$ можно представить в виде линейной комбинации значений в центре контрольного объема C_P и в центрах соседних контрольных объемов $C_N = \{C_U, C_D, C_F, C_B, C_L, C_R\}$ по формулам (3.19)-(3.22). В случае явной дискретизации по времени эти значения берутся с предыдущего временного слоя n :

$$\begin{aligned} C_f^n &= I_f(C_P^n, C_N^n) = \hat{I}_f C^n, \\ (\nabla C^n)_f \cdot \mathbf{n}_f &= G_f(C_P^n, C_N^n) = \hat{G}_f C^n, \end{aligned} \quad (3.24)$$

I, G – линейные интерполяционные функции. Тогда значение неизвестной величины можно найти по явной формуле для каждого контрольного объема:

$$\begin{aligned} (\rho C)_P^{n+1} &= (\rho C)_P^n \\ &+ \left(J_{1P} + J_{2P} C_P - \sum_f \frac{F_f}{V_P} \hat{I}_f C^n + \sum_f \frac{(\rho D)_f}{V_P} \hat{G}_f C_P^n \right) \Delta t^n \end{aligned} \quad (3.25)$$

В случае неявной дискретизации по времени для вычисления функции (3.24) используются неизвестные на текущем временном шаге величины C^{n+1} , тогда уравнения (3.25) представляет собой систему линейных алгебраических уравнений:

$$\hat{A} C^{n+1} = b^n, \quad (3.26)$$

\hat{A} – дискретизационная матрица, b^n – вектор свободных членов уравнений, C^{n+1} – вектор неизвестных значений переменной C в центре каждого контрольного объема. Коэффициенты дискретизационная матрица \hat{A} и вектор свободных членов уравнений b^n зависят как от используемых схем интерполяции, так и от геометрических характеристик контрольных объемов и граничных условий Система уравнений (3.26) может быть решена одним из известных методов решения СЛАУ.

3.11. Особенности реализации численного алгоритма в программном коде OpenFOAM [82]

Важным преимуществом программного комплекса OpenFOAM является лежащий в основе объектно-ориентированный подход. В исходном коде реализуется иерархия классов, позволяющих работать с размерными скалярными и тензорными величинами, численными сетками, разряженными матрицами, физическими полями, определенными на этих сетках [99,100]. Например, класс *volScalarField* позволяет работать со скалярным полем физической величины:

```
volScalarField C
(
    IOobject
    (
        "C",
        runTime.timeName(),
        mesh,
        IOobject::MUST_READ,
        IOobject::AUTO_WRITE
    ),
    mesh
);
```

Данная запись означает, что скалярное поле *C* определено на расчётной сетке *mesh*, параметры чтения-записи значений поля описываются объектом *IOobject*.

Построенные абстракции позволяют задавать уравнения в простом и понятном виде. Например, для класса *volScalarField* определены функции вычисляющие дискретные дифференциальные операции по приведенным в данной главе формулам: *div*, дивергенция (3.15); *laplacian*, лапласиан (3.16); *Sp*, источник (3.17); *grad*, градиент (3.22). При вычислении используются характеристики расчётной сетки, заданные пользователем схемы интерполяции и граничные условия. Уравнение (3.18) в программном коде будет иметь вид:

В неявном виде

```
fvScalarMatrix A
(
    fvm::ddt(rho,C)
    +
    fvm::div(F,C)
    fvm::laplacian(D,C)
    ==
    Su + fvm::Sp(Sp,C)
);
F = linearInterpolate(U)& mesh.Sf()
```

В явном виде:

```
fvScalarMatrix A
(
    fvm::ddt(rho,C)
    +
    fvc::div(F,C)
    fvc::laplacian(D,C)
    ==
    Su + fvc::Sp(Sp,C)
);
F = linearInterpolate(U) & mesh.Sf()
```

Функции пространства имен *fvc* (finite volume calculus) вычисляют дискретные дифференциальные операции для определенных на текущем временном шаге физических полей и возвращают новые физические поля. Функции пространства имен *fvm* (finite volume method) вычисляют коэффициенты дискретизационной матрицы.

Класс *fvScalarMatrix* определяет дискретизационную матрицу \hat{A} и предоставляет доступ к функциям работы с разреженными матрицами: задание коэффициентов, извлечение нижней треугольной матрицы, диагональной матрицы, и др. Решение системы уравнений вида (3.26) происходит посредством вызова функции *A.solve()*. Используются заданные пользователем методы решения СЛАУ и методы предобуславливания.

Особенностью пакета OpenFOAM в отличие от других известных гидродинамических симуляторов является то, что пользователю требуется явно указывать методы интерполяции каждого слагаемого уравнения и методы решения СЛАУ [101]. Эти установки указываются в специальных файлах-словарях (dictionary) (рис. 16). Неверные установки могут повлечь появление осцилляций полей на резких границах, увеличение ошибки материального баланса и искажение решение. Сравнение эффективности некоторых численных методов решения СЛАУ, реализованных в пакете OpenFOAM проведено в работе [103].

а) файл fvSchemes

```

solvers
{
    p
    {
        solver          PCG;
        preconditioner  DIC;
        tolerance        1e-15;
        relTol           0.01;
    }

    "S(o|w|g|wax)"
    {
        solver          smoothSolver;
        smoother        symGaussSeidel;
        tolerance        1e-15;
        relTol           0.01;
    }

    "a|y|Cp|Cpw|Cwax"
    {
        solver          smoothSolver;
        smoother        symGaussSeidel;
        tolerance        1e-15;
        relTol           0.01;
    }

    T
    {
        solver          smoothSolver;
        smoother        symGaussSeidel;
        tolerance        1e-15;
        relTol           0.01;
    }
}

```

б) файл fvSolution

```

gradSchemes
{
    default              Gauss linear;
    grad(p)              Gauss linear;
}

divSchemes
{
    default              Gauss linear;
}

laplacianSchemes
{
    default              Gauss linear orthogonal;
}

interpolationSchemes
{
    default              linear;
    kroe                 upwind;
    krwf                 upwind;
    krgf                 upwind;

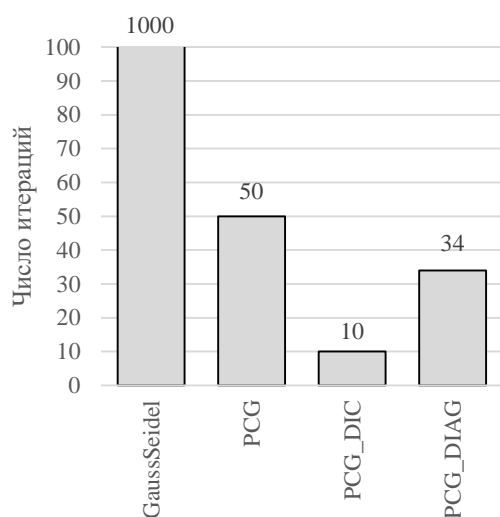
    af                   upwind;
    fy                   upwind;
    Cpw                  upwind;
    T                    upwind;
}

snGradSchemes
{
    default              orthogonal;
}

```

Рис. 16 Пример задания методов решения СЛАУ (а) и методов интерполяции (б) в исходных файлах расчета OpenFOAM.

а)



б)

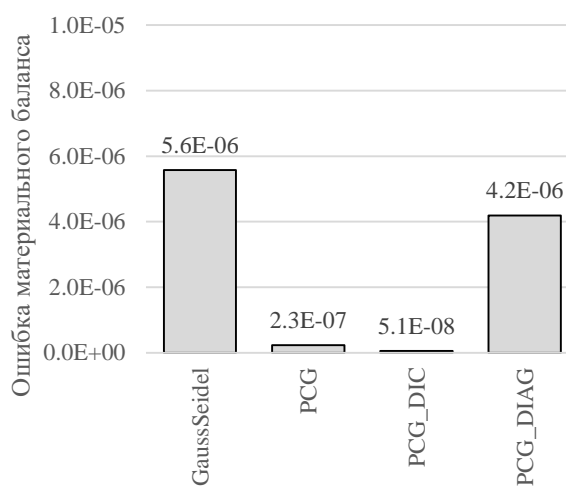


Рис. 17. Сравнение различных методов решения СЛАУ для тестовой задачи. Максимальное число итераций (а), максимальная ошибка материального баланса (б)

В данной работе при неявном решении уравнения (3.4) используется метод сопряженных градиентов с предобуславливателем Холецкого (PCG_DIC), выбранный на основе численных экспериментов на тестовой задаче (рис. 17). Далее в главе кратко описывается алгоритм метода сопряженных градиентов и алгоритм предобуславливания.

3.12. Алгоритм метода сопряженных градиентов

Идея метода сопряженных градиентов состоит в том, что решение системы линейных алгебраических уравнений

$$\hat{A}x = b \quad (*)$$

ищется в виде разложения по базису ортогональных сопряженных векторов $\{p_1, p_2, \dots, p_n\}$ [104]. Вектора p_i удовлетворяют условию сопряженности:

$$(p_i, \hat{A}p_j) = 0, i \neq j. \quad (**)$$

Решение системы уравнений ищется в виде (*):

$$x_k = \sum_{i=0}^k \alpha_i \hat{A}p_i, \quad (3.27)$$

$$\alpha_i = \frac{(p_i, r_i)}{(p_i, \hat{A}p_i)}, r_i = b - \hat{A}x_i.$$

Метод сопряженных градиентов является итерационным, решение на k -ой итерации находится по формулам:

$$x_k = x_{k-1} - \alpha_k p_k, \quad (3.28)$$

$$\alpha_k = \frac{(r_k, r_k)}{(p_k, \hat{A}p_k)}.$$

«Направление» поиска, вектор p_k , находится по формуле

$$p_k = \begin{cases} r_0, & k = 0 \\ r_k + \frac{(r_k, r_k)}{(r_{k-1}, r_{k-1})} p_{k-1}, & k = 1, 2, \dots \end{cases} \quad (3.29)$$

Процедура продолжается до достижения требуемой точности: $\sqrt{(r_k, r_k)} \geq \varepsilon$.

Идея предобуславливания состоит в том, что исходная система уравнений умножается на предобуславливатель, матрицу $\hat{M} = LL^T$, исходная задача (*) заменяется предобусловленной, решение которой можно найти за меньшее число итераций:

$$\begin{aligned}\hat{A}^* \mathbf{x}^* &= \mathbf{b}^*, \\ \hat{A}^* &= L^T A L, \mathbf{x}^* = L^{-1} \mathbf{x}, \mathbf{b}^* = L^T \mathbf{b}.\end{aligned}\tag{***}$$

Решение задачи (***) можно найти по описанному выше алгоритму сопряженных градиентов (3.28)-(3.29) или другому алгоритму решения СЛАУ. В случае используемого в данной работе предобуславливателя Холецкого (DIC) L представляет собой нижнюю треугольную матрицу, L^T – верхнюю треугольную матрицу. Процедура предобуславливания позволяет уменьшить количество итераций метода поиска решения СЛАУ (рис. 17).

4. Глава 4. Анализ лабораторных исследований кинетики химической реакции разложения компонентов тепловыделяющей бинарной смеси [102]

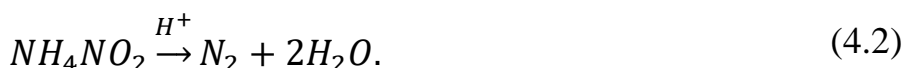
В данной главе на основе анализа литературных источников оценивается порядок реакции разложения активных компонентов бинарных смесей нитрит натрия - нитрат аммония (2.4). На основе предложенной в главе 2 математической модели проводится анализ лабораторных экспериментов, исследуется влияние концентрации бинарной смеси, начальной температуры и наличия инициатора на кинетику реакции, определяются неизвестные параметры математической модели, константы реакции [102].

4.1. Определение порядка химической реакции

Бинарная смесь представляет собой водный раствор нитрита натрия ($NaNO_2$) и нитрата аммония (NH_4NO_3). Предполагается, что в образовавшейся нитрат-нитритной бинарной смеси устанавливается обратимое равновесие:

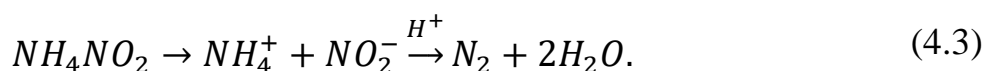


Нитрит аммония (NH_4NO_2) под действием катализаторов или высокой температуры в ходе экзотермической реакции, протекающей с выделением тепла, разлагается на азот и воду:



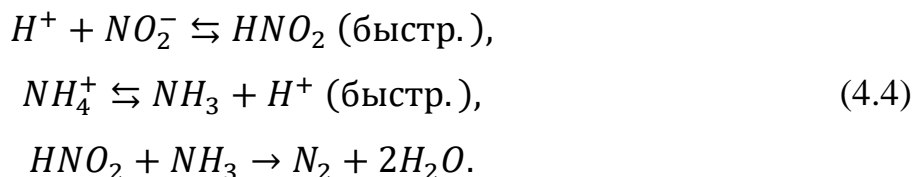
В патенте [31] предложено инициировать реакцию (4.2) добавлением в бинарную смесь альдегидов, действие которых сводится к синтезу кислоты в растворе. Действие альдегидов является отложенным, индукционный период составляет от 30 мин до 2 ч.

В бинарной смеси соли диссоциируют на ионы: NH_4^+ , NO_3^- , Na^+ , NO_2^- . В растворе фактически идет ионная реакция:

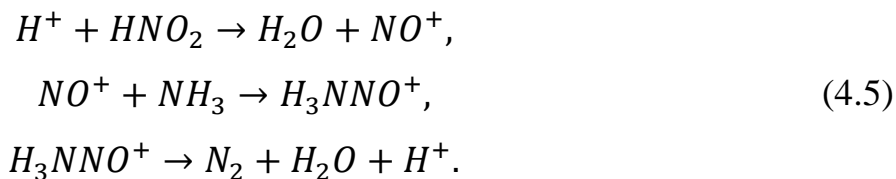


Реакция (4.3) была изучена в работах [106-108]. Исследователи определили, что взаимодействие между нитрит-ионом и аммоний-ионом не подчиняется

простому уравнению (4.3), а состоит из нескольких промежуточных стадий, которые включают следующие реакции [108]:



Последняя стадия определяет скорость химической реакции (4.3) и протекает по следующей схеме [109]:



Очевидно, что с уменьшением pH раствора скорость реакции (4.5) возрастает. Поэтому в присутствии кислотных катализаторов реакция (4.3) существенно ускоряется.

В работе [105] считается, что разложение нитрита аммония является реакцией второго порядка:

$$j = \frac{d[N_2]}{dt} = k \cdot [NH_4^+][NO_2^-]. \quad (4.6)$$

В работе [106] определяют порядок реакции (4.3) как третий:

$$j = \frac{d[N_2]}{dt} = k \cdot [NH_4^+][NO_2^-][HNO_2]. \quad (4.7)$$

В [107] показано, что более общим является закон третьего порядка (4.7), так как существенное влияние на скорость реакции оказывает вторичный солевой эффект, который заключается в том, что добавление к катализирующей реакцию кислоте ее соли увеличивает каталитический эффект. Однако если раствор имеет низкий pH в диапазоне от 1 до 4, то вторичным солевым эффектом можно пренебречь и законы (4.6) и (4.7) дают идентичные результаты.

Учитывая тот факт, что на практике реакция инициируется добавлением в бинарную смесь инициаторов, понижающих pH раствора, в целях упрощения будем считать, что скорость реакции описывается законом второго порядка

(4.6). Как показано ниже, в рамках сделанного предположения можно с хорошей точностью описать лабораторные эксперименты.

4.2. Описание лабораторных исследований кинетики химической реакции

Для определения влияния температуры, концентрации солей и присутствия катализатора на скорость реакции были проанализированы лабораторные исследования, проведенные в АО ГОС НИИ «Кристалл» [110]. В работе [110] описываются эксперименты, в ходе которых бинарную смесь различной концентрации помещали в термостат, внутри которого поддерживалась постоянная температура. Характеристики исследуемых смесей приведены в таблица 7.

Таблица 7. Характеристики исследуемых смесей

Конц. реагентов (масс.), C_{bm} , %	Конц. реагентов, (мольная), a_0 , кмоль/м ³	Массовое соотношение реагентов, кг/кг			Масса смеси, m_0 , кг	Объем смеси, V_0 , мл	Плотность смеси, ρ_1 , кг/м ³	
		$NaNO_2$	NH_4NO_3	H_2O			до реакции	после реакции
50	4.3	1	1.16	2.16	0.102	80	1275	1222
60	5.6	1	1.16	2.16	0.110	80	1375	1298
70	6.8	1	1.16	2.16	0.116	80	1450	1368

Бинарная смесь концентрации 50 и 60 % представляла собой гомогенный раствор, концентрации 70 % – суспензию. Образцы взвешивались до и после реакции. По результатам взвешивания образцов бинарной смеси были определены коэффициенты зависимости плотности бинарной смеси от концентрации реагентов (2.29):

$$\rho_1 = \rho_{10} + a\rho_a + y\rho_y,$$

$$\rho_a = 53.5 \text{ кг/моль}, \quad \rho_y = 12.7 \text{ кг/моль}.$$

Принципиальная схема экспериментальной установки представлена на рис. 18. Бинарная смесь помещалась в колбу 2, находящуюся в

цилиндрической камере с электрообогревом 3. Постоянная температура обеспечивалась нагревателем и змеевиком 4, которые были опущены в исследуемый раствор. Конструкция установки предполагает свободный выход образующихся газов через открытую газоотводную линию 5. Жидкость в колбе перемешивалась магнитной мешалкой.

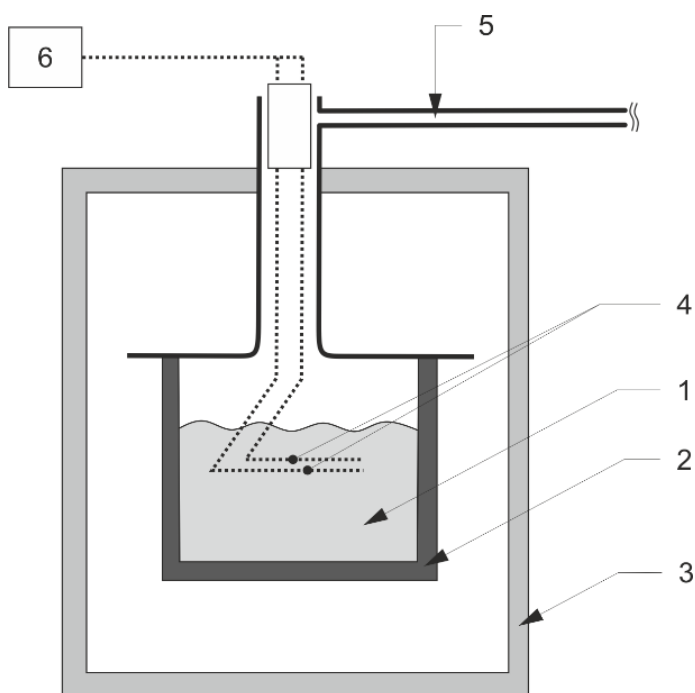


Рис. 18. Принципиальная схема экспериментальной установки.

1 – бинарная смесь, 2 – колба, 3 – камера с электрообогревом, 4 – змеевик и нагреватель, 5 – газоотводная линия, 6 – термостат

Методика проведения эксперимента состояла в следующем. В начале эксперимента заранее приготовленную бинарную смесь температурой 10-15 °С помещали в термостат, после чего довели температуру до заданного условиями эксперимента значения. В ходе опыта регистрировалась температура бинарной смеси и скорость тепловыделения в каждый момент времени. По окончании опыта раствор взвешивался для определения убыли массы образца.

Проводились эксперименты при различных режимах работы установки:

- в изотермическом режиме нагреватель поддерживал в камере постоянную начальную температуру;
- в адиабатическом режиме нагреватель термостата работал в следящем режиме, обеспечивая поддержание адиабатических условий в камере.

Лабораторные эксперименты по исследованию кинетики реакции проводились в присутствии и без катализатора. В качестве катализатора использовались альдегиды, понижающие ph раствора. Рассчитанное количество альдегида добавлялось в бинарную смесь после ее нагрева до рабочей температуры непосредственно перед началом реакции.

4.3. Математическая модель лабораторных исследований кинетики химической реакции

Используемая экспериментальная установка не является замкнутой системой: газ отводится из зоны реакции, тепло подводится к системе. Для обработки результатов исследований использовалась математическая модель, сформулированная в главе 2. Ввиду того, что объем лабораторной колбы небольшой, $V_0 = 80$ мл, допустимо считать, что давление, температура и характеристики флюидов одинаковы во всем рассматриваемом объеме. Можно рассматривать лабораторную колбу как единый конечный объем и проинтегрировать по нему уравнения, сформулированные в главе 2:

$$\begin{aligned}
 \frac{d(\rho_{10}V_1)}{dt} &= -j(M_3 - \rho_y)V_1, \\
 \frac{d(yV_1)}{dt} &= -jV_1, \frac{d(aV_1)}{dt} = 0, \\
 \frac{d(aV_1)}{dt} &= 0, V_1 + V_3 = V_0, \\
 \frac{d(\rho_3V_3)}{dt} + \rho_3q_3 &= M_3jV_1, \\
 \frac{d}{dt} [\rho_1c_1\bar{T}V_1 + \rho_3c_3\bar{T}V_3] + \rho_3c_3\bar{T}q_3 &= V_1Q_Rj - Q_{ext}.
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

V_1 – объем, занимаемый бинарной смесью, V_2 – объем, занимаемый газовой фазой, q_3 – поток газа из зоны реакции, Q_{ext} – отводимое от системы тепло в результате работы термостата. При описании адиабатических экспериментов, предполагалось, что $Q_{ext} = 0$, при описании изотермических экспериментов Q_{ext} находилось в процессе решения системы уравнений (4.8). Адиабатический эффект и эффект Джоуля-Томсона не учитывались. Скорость химической реакции j определяется по закону второго порядка (4.6):

$$j = ky^2. \quad (4.9)$$

4.4. Анализ изотермических экспериментов, определение констант реакции

Для определения констант реакции рассматривались эксперименты, проведенные при постоянной температуре в изотермическом режиме работы экспериментальной установки. Результаты проведенных экспериментов систематизированы в

таблица 8 и таблица 9. Ряд экспериментов, проведенных при высокой температуре, окончился выбросом реакционной массы из лабораторной колбы. Такие эксперименты были исключены из дальнейшего анализа.

Так как температура и давление в зоне реакции постоянные, плотности флюидов также постоянные, система уравнений (4.8) упрощается:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_1} \frac{dV_1}{dt} &= -ky^2 C_\rho, \\ \frac{dy}{dt} &= -ky^2 (1 - yC_\rho), \\ \frac{1}{a} \frac{da}{dt} &= ky^2 C_\rho, \\ ky^2 V_1 [Q_R - \bar{T}(c_3 M_3 - \rho_1 c_1 C_\rho)] - \bar{T} V_1 \frac{d\rho_1 c_1}{dt} &= Q_{ext}, \\ V_3 = 1 - V_1, C_\rho &= \frac{M_3 - \rho_y}{\rho_{10}}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Таблица 8. Изотермические эксперименты.

Конц. реагентов (масс.), $C_{bm}, \%$	Температура, $T, ^\circ\text{C}$	Убыль веса, $\text{кг}\cdot 10^{-3}$	Доля прореагировавшего в-ва, д.ед.	Суммарное тепловыделение Дж/моль	Время эксперимента, мин
0.5	25	2	0.2	220	204
0.5	50	6	0.6	236	285
0.5	75	10	1.0	324	282
0.6	25	выброс			296
0.6	40	выброс			344
0.6	50	выброс			360
0.6	75	16	1.0	218	309
0.7	25	2	0.1	202	380
0.7	50	6	0.4	230	304
0.7	75	14	0.9	363	310

Таблица 9. Изотермические эксперименты в присутствии катализаторов.

Конц. реагентов (масс.), $C_{bm}, \%$	Температура, $T, ^\circ\text{C}$	Убыль веса, $\text{кг}\cdot 10^{-3}$	Доля прореагировавшего в-ва, д.ед.	Суммарное тепловыделение Дж/моль	Время эксперимента, мин
0.5	25	3.3	0.3	202	307
0.5	50	6	0.6	295	309
0.5	75	9.6	1	312	291
0.6	25	5	0.4	211	369
0.6	40	выброс			330
0.6	50	8.8	0.7	263	296
0.6	75	12.5	1	306	279
0.7	25	4.9	0.3	250	370
0.7	50	10.8	0.7	286	356

Система уравнений (4.10) дополнялась начальными условиями. Так как бинарный раствор был приготовлен заранее при низких значениях температуры, предполагается, что в начальный момент времени $t = 0$ исходные реагенты достигли в растворе равновесной концентрации. Без катализаторов при начальной температуре раствора 10-15 $^\circ\text{C}$ скорость реакции (4.3) мала. Используемые начальные условия:

$$V_1^0 = V_0, \quad a^0 = y^0 = \frac{C_{bm}}{M_{bm} - (\rho_a + \rho_y)C_{bm}}. \quad (4.11)$$

Система уравнений (4.10)-(4.11) была решена численно. Использовалась явная дискретизация по времени:

$$\begin{aligned}
y^{n+1} &= y^n - k(y^n)^2(1 - y^n C_\rho) \Delta t, \\
V_1^{n+1} &= V_1^n \exp[-k(y^n)^2 C_\rho \Delta t], \\
a^{n+1} &= a^n \exp[k(y^n)^2 C_\rho \Delta t],
\end{aligned} \tag{4.12}$$

$$Q_{ext} = \left[k(y^n)^2 \left(Q_R - \bar{T}(c_3 M_3 - (\rho_1 c_1)^n C_\rho) \right) - \bar{T} \frac{(\rho_1 c_1)^{n+1} - (\rho_1 c_1)^n}{\Delta t} \right] V_1^n.$$

Численное решение (4.12) дает мощность отводимого от системы тепла как функцию времени t и константы реакции k : $Q_{ext} = Q_{ext}(k, t)$. Константа реакции k подбиралась путем минимизации функционала

$$\Delta^2(k) = \sum_n \left[\ln(\tilde{Q}_{ext}^n) - \ln Q_{ext}(k, t_n) \right]^2 \rightarrow \min, \tag{4.13}$$

где \tilde{Q}_{ext}^n – измеренное в момент времени t_n значение тепловыделения.

На рис. 19 представлено сравнение результатов, полученных в данной работе и значений, полученных в работе [105]. Наблюдается хорошее совпадение рассчитанных констант реакции с данными, полученными ранее. В присутствии катализаторов скорость реакции (4.3) существенно возрастает (рис. 20). При температуре 25 °С реакция с добавлением катализатора протекает в 14 раз быстрее чем без катализатора. При высокой начальной температуре влияние катализатора на скорость реакции уменьшается. При температуре 75 °С реакция в присутствии катализатора быстрее в 1.5 раза.

Зависимость константы реакции от температуры была аппроксимирована уравнением Аррениуса (рис. 21). Для случая без катализатора:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad k_0 = 6.9 \cdot 10^7 \frac{\text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}; \quad E = 104 \text{ кДж}; \tag{4.14}$$

в присутствии катализатора (рис. 5):

$$k' = k'_0 \cdot e^{-\frac{E'}{RT}} \quad k'_0 = 2.7 \cdot 10^{11} \frac{\text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}; \quad E' = 77 \text{ кДж}. \tag{4.15}$$

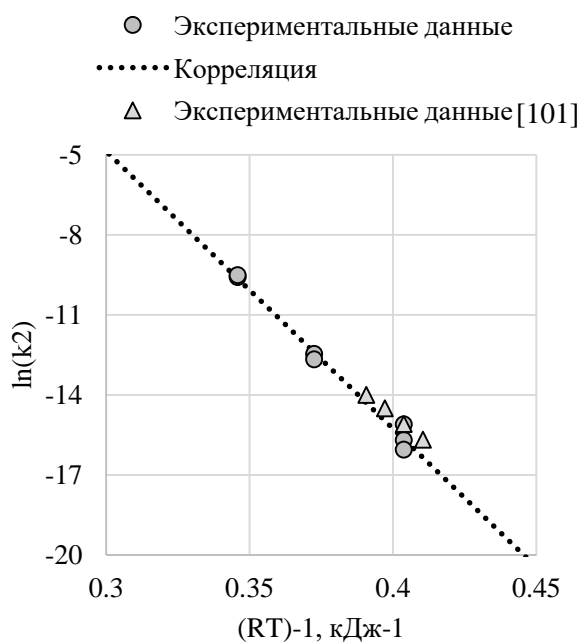


Рис. 19. Сравнение констант скорости реакции (2), полученных в данной работе и в работе [105]

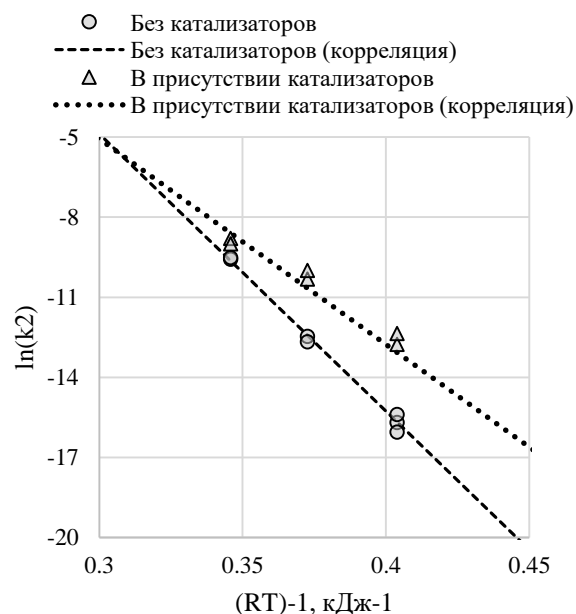


Рис. 20. Сравнение констант скорости реакции (2) в опытах в присутствии катализатора и без катализатора.

4.5. Анализ адиабатических экспериментов, верификация математической модели реакции

Наряду с изотермическими экспериментами проводились эксперименты в адиабатическом режиме работы экспериментальной установки. Бинарная смесь различной концентрации подогревалась до заданной условиями эксперимента начальной температуры и помещалась в термостат. В ходе эксперимента нагреватель был неактивен, $Q_{ext} = 0$. Фиксировалась температура бинарной смеси в каждый момент времени. Для предотвращения выброса активного раствора из лабораторной колбы эксперимент останавливался при достижении 100 °С.

Результаты адиабатических экспериментов использовались для верификации математической модели реакции (4.6) и полученных зависимостей константы реакции от температуры (4.14)-(4.15). Численное

решение системы уравнений (4.8) сравнивалось с экспериментальными данными. В случае отсутствия внешних источников тепла система уравнений (4.8) имеет вид:

$$\begin{aligned}\frac{1}{V_1} \frac{dV_1}{dt} &= -ky^2 C_\rho, \\ \frac{dy}{dt} &= -ky^2(1 - yC_\rho), \quad \frac{1}{a} \frac{da}{dt} = ky^2 C_\rho, \\ V_1 + V_3 &= V_0, \\ \rho_3 q_3 &= ky^2 V_1 (M_3 - \rho_3 C_\rho) - V_3 \left(\frac{\partial \rho_3}{\partial T} \right)_p \frac{dT}{dt}, \\ (\rho_1 c_1 V_1 + \rho_3 c_3 V_3) \frac{d\bar{T}}{dt} + \bar{T} V_1 \frac{d\rho_1 c_1}{dt} &= ky^2 V_1 [Q_R - \bar{T} (c_3 M_3 - C_\rho \rho_1 c_1)].\end{aligned}\tag{4.16}$$

В целях упрощения пренебрегается тепловым расширением воды. Система уравнений (4.16) решалась численно, аналогично описанному выше явному решению (4.12). Использовались начальные условия (4.11), начальная температура и концентрация бинарной смеси задавались в соответствии с условиями эксперимента.

На рис. 21 представлено сравнение экспериментальной и расчетной динамики температуры для экспериментов с начальным значением температуры $T_0 = 50^\circ\text{C}$. Наблюдается хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных как в присутствии, так и без катализатора.

Исходя из качественного и количественного совпадения расчетных и экспериментальных данных можно сделать вывод, что химическая реакция (4.3) с достаточной точностью может быть описана как реакция второго порядка. Предложенная математическая модель химической реакции (4.6) и полученные на основе анализа лабораторных данных константы равновесия (4.14)-(4.15) описывают кинетику химической реакции (4.3) и могут быть использованы для дальнейших гидродинамических расчетов.

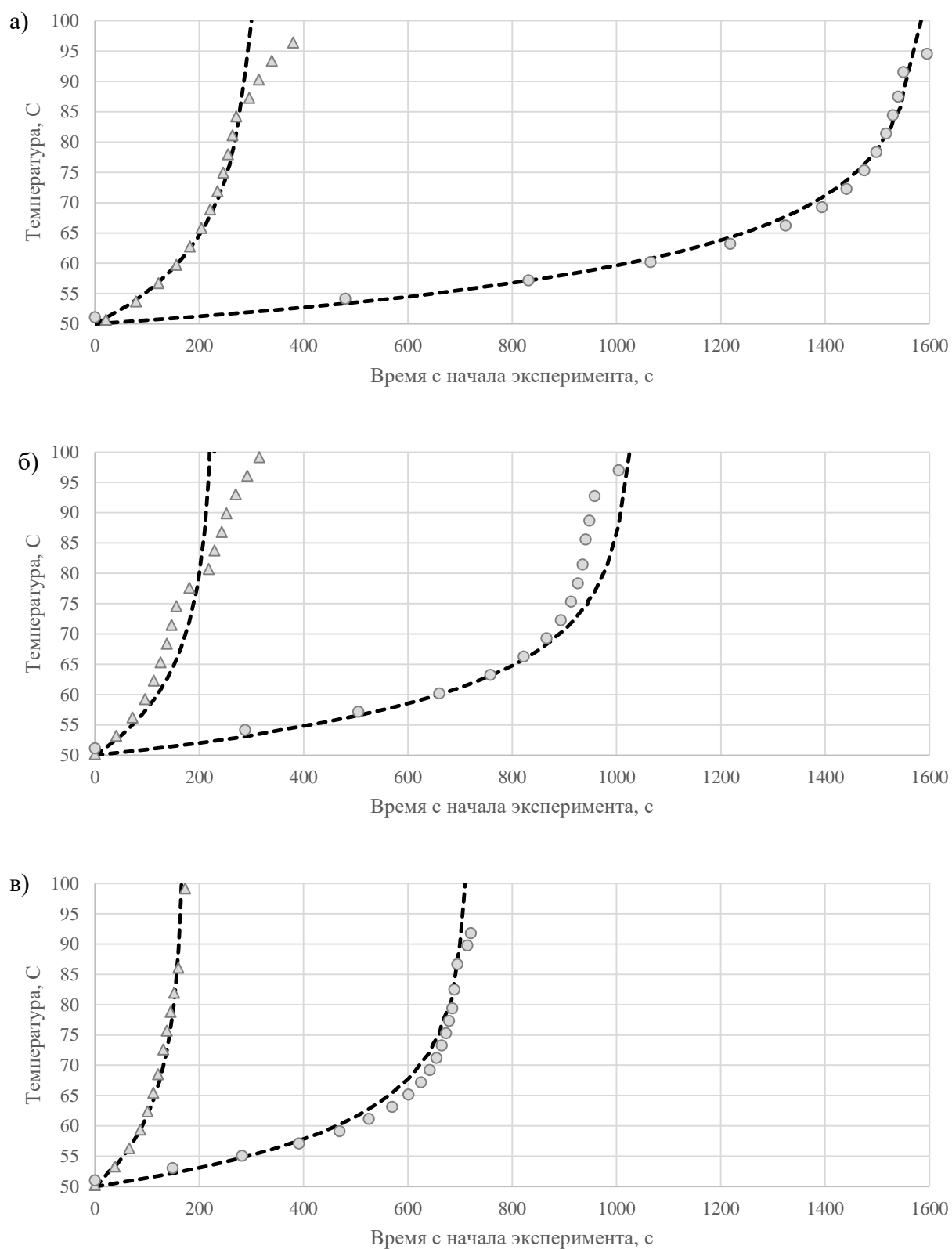


Рис. 21. Сравнение численного расчета с экспериментальными данными.
Концентрация бинарной смеси а) 50%, б) 60%, в) 70%

4.6. Анализ полученных результатов

Начальная температура оказывает существенное влияние на кинетику химической реакции. В рассмотренных адиабатических экспериментах при начальной температуре 75 °С температура рабочего раствора повышается до 100 °С менее чем за 100 с, при температуре 25 °С во всех рассмотренных экспериментах температура рабочего раствора не поднимается выше 40 °С за 25000 с (7 ч). Таким образом, при стандартных условиях бинарная смесь является достаточно стабильной, что позволяет ее безопасно подготовить и закачать в призабойную зону пласта. Для повышения эффективности обработок пластов с низкой пластовой температурой целесообразно использовать инициаторы. При температуре 25°С реакция с добавлением инициатора протекает в 14 раз быстрее, чем без инициатора.

При высокой начальной температуре ввиду высокой частоты столкновения реагирующих молекул влияние инициатора на скорость реакции уменьшается. Реакция саморазгоняется выделяющимся в ходе реакции теплом. При температуре 75 °С реакция в присутствии инициатора быстрее в 1.5 раза. При проведении обработок пластов с высокой пластовой температурой необходимо использовать ингибиторы, позволяющие замедлить реакцию между активными компонентами на индукционный период. В рассмотренных экспериментах индукционный период составляет от 30 мин до 2 ч. Так как скорость роста температуры и скорости реакции велика необходим непрерывный контроль за подачей реагентов в скважину на основе показаний забойных датчиков давления и температуры, для предотвращения инициации реакции в стволе скважины. На практике для этого используют водные «прокладки безопасности», чередуя закачку активного раствора и воды.

В лабораторных условиях даже при сравнительно невысоких начальных температурах в присутствии катализатора химическая реакция между компонентами бинарного раствора способна существенно самоускоряться и перейти в режим взрывного окончания. Следовательно, при проведении

обработки скважин бинарными смесями может быть создан импульс давления и температуры, приводящий к созданию новых или расширению существующих естественных трещин, улучшающих фильтрационные свойства коллектора.

В пластовых условиях существенное влияние будет оказывать порода, забирая часть выделяющегося в ходе реакции тепла. Также необходимо учитывать насыщение пласта и его фильтрационные характеристики – насыщение прискважинной зоны активным раствором непосредственно влияет на скорость реакции (2.7). В пластовых условиях реакция будет протекать медленнее, чем в лабораторных условиях.

Таким образом, для оценки эффективности проведения обработки скважины бинарными смесями, для определения значений температуры и давления, возникающих в пласте в зоне реакции необходимо учитывать емкостные и фильтрационные характеристики пласта и его насыщение, для этого необходимо проводить численный гидродинамический расчет с использованием математической модели, сформулированной в главе 2.

5. Глава 5. Аналитическое и численное исследование процесса фильтрации тепловыделяющего раствора химически активных реагентов [111-117]

В данной главе, на основе сформулированной в главе 2 и в главе 4 математической модели, проведено изучение процесса фильтрации тепловыделяющего раствора химически активных реагентов (бинарной смеси) в пористой среде с учетом химической реакции разложения реагентов, изменения тепловых полей и фазового состояния многокомпонентной углеводородной системы в пористой среде в ходе химической реакции.

В первой части главы рассматриваются упрощенные аналитические решения сформулированной в главе 2 системы уравнений. Получены формулы, позволяющие рассчитывать радиус воздействия, значения температуры, возникающие в зоне обработки, потенциально возможную дополнительную добычу нефти из пласта вследствие нагрева. Полученные формулы сравнены с подробным численным гидродинамическим расчетом.

Во второй части главы рассматривается численное решение сформулированной в главе 2 системы уравнений. Алгоритм численного решения и процедура дискретизации уравнений описаны в главе 3. Проводится верификация численного решения путем сравнения расчетов в созданном программном комплексе и в известных коммерческих гидродинамических симуляторах, а также путем сравнения численного и аналитического решений. Затем на упрощенных «синтетических» моделях проводится серия численных экспериментов с целью изучения процесса фильтрации тепловыделяющей бинарной смеси и оценки эффективности проведения обработок. Результаты численных экспериментов систематизированы в виде графиков и палеток, позволяющих определить дополнительную добычу нефти из нагретого пласта, давления, возникающие в зоне реакции, таким образом оценить эффективность проведения обработки скважины бинарной смесью.

5.1. Выделение промежуточных задач

Технология обработки скважины тепловыделяющей бинарной смесью состоит из нескольких этапов [29]. Задача об обработке скважины разбивается на несколько промежуточных задач.

1. Процесс закачки бинарной смеси в пласт

На первом этапе производится закачка бинарной смеси в пласт. Регенты смешиваются на устье или на забое скважины (в зависимости от используемого состава активного раствора) и с высокой скоростью под давлением поддаются в пласт. В процессе закачки в прискважинной зоне начинается саморазгоняющаяся химическая реакция. Так как в пласт подается холодная бинарная смесь, а теплоемкость породы в несколько раз превосходит теплоемкость содержащихся в ней флюидов, температура пласта растет медленно. Поэтому возможно закачать значительные объемы бинарной смеси. Закачка прекращается при внесении планового объема реагентов.

2. Протекание химической реакции в пласте.

На втором этапе скважина закрывается на период протекания реакции. Наблюдается рост давления и температуры вблизи скважины. Выделяющееся в ходе реакции тепло прогревает породу и содержащиеся в ней флюиды. Выделяющийся газ создает высокое давление в зоне реакции. Рост температуры на забое скважины продолжается до тех пор, пока все закачанные компоненты не прореагируют. После стабилизации полей температуры и давления скважина запускается в работу. На практике длительность второго этапа составляет порядка 24 часов.

3. Добыча нефти из нагретого пласта

Порода нагревает протекающий через нее флюид, в результате чего понижается вязкость нефти, и, следовательно, повышается дебит скважины. Также в результате очистки призабойной зоны пласта от твердых отложений парафинов повышается пористость и проницаемость в прискважинной зоне. Эффект затухает с течением времени из-за охлаждения породы и повторного осаждения парафинов. Из нагретого пласта в первую очередь добываются

продукты реакции – вода и газ. Это оказывает отрицательное влияние на дебит скважины, так как снижается фазовая проницаемость по нефти.

5.2. Граничные условия

Рассматриваемая область пласта ограничена с одной стороны стенкой скважины, $r = r_w$, с другой стороны – контуром питания, $r = r_e$. Толщина радиального слоя равна h . Не учитывается неоднородность разреза пласта. Задача решается в одномерной радиальной осесимметричной постановке.

$$\mathbf{u} = u \mathbf{e}_r, \quad \nabla = \frac{\partial}{\partial r} \mathbf{e}_r, \quad \nabla \cdot = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \mathbf{e}_r). \quad (5.1)$$

Граничные условия для каждой промежуточной задачи приведены в таблице 10. На границе области дренирования задается постоянное пластовое давление p_r и температура T_r . На скважине при закачке бинарной смеси в пласт задается постоянная приемистость q_1 , массовая концентрация компонентов бинарной смеси C_m и температура бинарной смеси T_1 , при добыче – постоянное забойное давление p_{bhp} . На период протекания реакции в пласте скважина останавливается, при этом на стенке скважины в расчёте задается условие не протекания.

5.3. Аналитическое исследование процесса фильтрации тепловыделяющего раствора химически активных реагентов

Для того чтобы получить аналитические решения сформулированных выше промежуточных задач в исходную систему уравнений необходимо внести дополнительные упрощения. Используются следующие допущения: газ идеальный, жидкие фазы несжимаемые, не учитывается поток тепла за счет теплопроводности, не учитывается растворение в нефти твердых парафинов. Рассмотрим каждую промежуточную задачу (этап обработки) в отдельности.

Таблица 10. Граничные условия

Закачка бинарной смеси в пласт, $t < \tau_1$	$r = r_w: \begin{cases} \frac{\partial p}{\partial r} = q_1 \mu_1 / 2\pi r_w h k, T = T_1 \\ a = y = C_m \rho_{10} / (M_m - (\rho_a + \rho_y) C_m) \\ s_1 = 1, s_2 = s_3 = 0 \end{cases}$ $r = r_e: p = p_r, T = T_r$
Протекание химической реакции, $\tau_1 < t < \tau_2$	$r = r_w: \partial p / \partial r = 0, \partial T / \partial r = 0$ $r = r_e: p = p_r, T = T_r$
Добыча нефти из нагретого пласта, $\tau_2 < t < \tau_3$	$r = r_w: p = p_{bhp}, \partial T / \partial r = 0$ $r = r_e: p = p_r, T = T_r$

5.3.1. Процесс закачки активного раствора в пласт

Закачка активного раствора проводится до тех пор, пока интенсивность химической реакции разложения компонентов смеси мала. На практике в рабочую смесь добавляются ингибиторы реакции, для того чтобы безопасно ввести раствор в пласт. Таким образом, скорость химической реакции при закачке тепловыделяющей бинарной смеси в пласт можно считать пренебрежимо малой. Тогда задача допускает простое математическое описание:

$$\begin{aligned}
 y = a = a_0 &= \frac{C_m \rho_{10}}{M_m - (\rho_a + \rho_y) C_m}, \\
 T &= T_r, \\
 \frac{\partial s_1}{\partial t} + \frac{f' u_r}{m} \cdot \frac{\partial s_1}{\partial r} &= 0, \\
 u_r &= \left(\frac{k k_1}{\mu_1} + \frac{k k_2}{\mu_2} \right) \frac{\partial p}{\partial r}, \\
 \frac{1}{r} \frac{\partial (r u_r)}{\partial r} &= 0, \\
 C_{10} &= 1 - C_m, s_2 = 1 - s_1.
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

$f_1(s_1) = \frac{k_1/\mu_1}{k_1/\mu_1 + k_2/\mu_2}$ – функция Баклея-Лeverетта. Начальные и граничные условия для задачи (5.2) имеют вид (таблица 10):

$$\begin{aligned} t = 0: & \quad s_1 = 0, s_2 = 1; \\ t > 0, r = r_w: & \quad \frac{\partial p}{\partial r} = \frac{q_1 \mu_1}{2\pi r_w h k}, s_1 = 1, s_2 = 0; \\ t > 0, r = r_e: & \quad p = p_e, \frac{\partial s_1}{\partial r} = 0. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Распределение насыщенностей можно найти методом характеристик [118]. Уравнения характеристик для рассматриваемой задачи (5.2) имеют вид:

$$\frac{dt}{1} = \frac{dr}{f' u_r / m} = \frac{ds}{0}$$

или

$$\begin{cases} ds = 0 \\ dr = \frac{f'}{m} \frac{q_1}{2\pi r h} dt \end{cases} \quad (5.4)$$

Если приемистость скважины не меняется с течением времени, то решение уравнений (5.4) дает распределение насыщенности водной фазы в пласте в процессе закачки:

$$\pi r^2(s_1) = \pi r_w^2 + \frac{f'_1(s_1) q_1}{m} \frac{t}{h}, \quad (5.5)$$

Так как начальные и граничные условия (5.3) не согласованы, возникают разрывные решения системы уравнений (5.2). На разрывах формулируется условие Гюгонио:

$$u_d = \frac{dr_d}{dt} = \frac{r u_r (f_2 - f_1)}{m(s_2 - s_1)}. \quad (5.6)$$

Условие (5.6) описывает скорость распространения разрыва насыщенности. С помощью уравнений характеристик (5.5), можно рассчитать положение разрыва r_d и насыщенность на разрыве s_d как функцию времени t :

$$\frac{f_d}{s_d} = f'(s_d) \quad (5.7)$$

$$\pi r_d^2 = \pi r_w^2 + \frac{f_d}{s_d} \frac{q_1}{m h} t$$

Решение (5.5)-(5.7) описывает классическую задачу Баклея-Леверетта [119-121].

Таким образом, после закачки активного раствора в прискважинную зону образуется область пласта $r_w \leq r \leq r_d$, заполненная тепловыделяющей бинарной смесью. Насыщенность активным раствором в зоне обработки $s_1(r)$ уменьшается по мере удаления от скважины согласно решению (5.5).

5.3.2. Нагрев пласта в ходе протекания химической реакции

Так как скважина закрывается на период протекания химической реакции, а активные реагенты разлагаются быстро по сравнению с характерным временем фильтрационных процессов, допустимо считать, что нефтяная и водная фазы в активный период реакции практически неподвижны. С учетом этого допущения насыщенность водной фазы можно искать в виде:

$$s_1 = s_1^*(\vec{r}) s_t(t). \quad (5.8)$$

Верхним символом «*» обозначены полученные при решении промежуточной задачи 1 поля, $s_1^*(\vec{r})$ – полученное при решении задачи 1 распределение насыщенностей (5.5).

Перейдем к новым переменным:

$$\begin{aligned} (\vec{r}, t) &\rightarrow (\vec{r}, s_t(t)), \\ \frac{\partial}{\partial t} &= \frac{ds_t}{dt} \frac{\partial}{\partial s_t} = -j s_t C_p \frac{\partial}{\partial s_t}. \end{aligned} \quad (5.9)$$

В новых переменных (5.9) с учетом сделанных выше допущений о неподвижности жидких фаз поведение тепловыделяющей бинарной смеси в активный период протекания химической реакции можно описать с помощью системы уравнений:

$$\begin{aligned}
as_t &= a^*, \\
s_t(1 - yC_\rho) &= (1 - y^*C_\rho), \\
\frac{ds_t}{dt} &= -js_tC_\rho, \\
s_1\rho_1 &= \rho_1^*s_1^* - \frac{s_1^*M_3}{C_\rho}(1 - s_t), \\
jms_tC_\rho \frac{\partial s_2\rho_2}{\partial s_t} &= 0, \\
\nabla \cdot (\rho_3\mathbf{u}_3) &= jms_tC_\rho \left(\frac{s_1^*M_3}{C_\rho} + \frac{\partial s_3\rho_3}{\partial s_t} \right), \\
js_tmC_\rho \left(\frac{s_1^*Q_R}{C_\rho} - \frac{\partial s_3p}{\partial s_t} + \left(\frac{(1-m)c_0\rho_0}{m} + \sum_{i=1}^2 s_i\rho_i c_i \right) \frac{\partial T}{\partial s_t} \right) &= \\
&= \rho_3c_3\mathbf{u}_3 \cdot \nabla T, \\
C_{10} &= 1 - \frac{a(M_{12} + M_{13}) + y(M_{11} + M_{14})}{\rho_1}, \\
s_1^*s_t + s_2 + s_3 &= 1,
\end{aligned} \tag{5.10}$$

где

$$C_\rho = \frac{M_3 - \rho_y}{\rho_{10}}. \tag{5.11}$$

В случае, если считать газовую фазу неподвижной, $u_3 = 0$, рост температуры в пласте описывается уравнением:

$$\begin{aligned}
\frac{s_1^*Q_R}{C_\rho} + \frac{Ts_1^*M_3}{C_\rho} \frac{p_r}{T_r\rho_3^r} + \left((\rho c)^* - \frac{(1-s_t)s_1^*M_3}{C_\rho} \left(c_1 - c_3 + \frac{p_r}{T_r\rho_3^r} \right) \right) \frac{\partial T}{\partial s_t} &= 0, \\
(\rho c)^* &= (\rho_1c_1s_1)^* + (\rho_2c_2s_2)^*.
\end{aligned} \tag{5.12}$$

Решение уравнения (5.12):

$$\ln \frac{1 + RT_r/Q_R}{1 + RT/Q_R} = \frac{R}{M_3 \left(c_1 - c_3 + \frac{p_r}{T_r\rho_3^r} \right)} \ln \left[1 - \frac{(1-s_t)s_1^*M_3 \left(c_1 - c_3 + \frac{p_r}{T_r\rho_3^r} \right)}{(\rho c)^*C_\rho} \right]. \tag{5.13}$$

Проведем численные оценки слагаемых уравнения (5.13):

$$\frac{(1 - s_t)s_1^*M_3}{C_\rho(\rho c)^*} \left(c_1 - c_3 + \frac{p_r}{T_r\rho_3^r} \right) < \frac{\bar{y}^*s_1^*M_3 \left(c_1 + \frac{R}{M_3} - c_3 \right) m}{(1 - m)c_0\rho_0}, \quad (*)$$

$$\frac{RT}{Q_R} < \frac{R\bar{T}}{Q_R}. \quad (**)$$

Максимальное значение мольной концентрации бинарной смеси \bar{y}^* достигается при массовой концентрации компонентов бинарной смеси 70%, $\bar{y}^* = 6200$ моль/м³. Максимальное значение насыщенности водной фазы s_1^* равно 1. Для численных оценок здесь и далее используется типичное значение пористости $m = 0.3$. Подставляя в (*) численные значения теплоемкости и плотности первой фазы, газа и породы, получим

$$\frac{(1 - s_t)s_1^*M_3}{C_\rho(\rho c)^*} \left(c_1 - c_3 + \frac{p_r}{T_r\rho_3^r} \right) < 0.1. \quad (5.14)$$

Максимальное значение температуры \bar{T} не превышает 1000 К. Тогда из (**) следует неравенство

$$\frac{RT}{Q_R} < 0.03. \quad (5.15)$$

Таким образом из проведенных оценок (5.14) и (5.15) следует, что с достаточной точностью вычислять температуру в зоне реакции можно по формуле:

$$T - T_r = \frac{(1 - s_t)s_1^*Q_R}{(\rho c)^*C_\rho}. \quad (5.16)$$

При выводе (5.16) учтено, что при малых значениях x : $\ln(1 + x) \approx x$. Отклонение формулы (5.16) от формулы (5.13) не превышает 5%. На рис. 22 изображено сравнение расчета по формуле (5.13) и по упрощенной формуле (5.16). В расчетах используется значение насыщенности водой $s_1^* = 1$ и концентрации бинарной смеси $C_m = 70\%$.

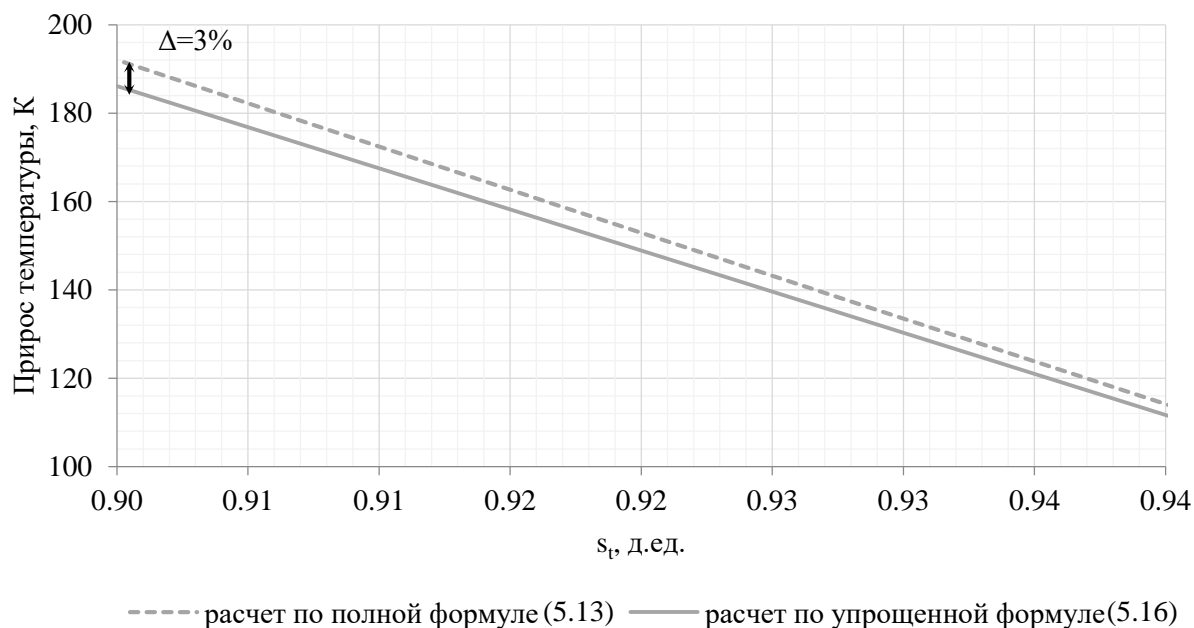


Рис. 22. Сравнение расчета температуры по формуле (5.13) и по упрощенной формуле (5.16).

После окончания химической реакции, концентрация активных компонент в растворе $y = 0$:

$$1 - s_t = y^* C_p. \quad (5.17)$$

Таким образом, по формуле (5.16) можно найти температуру T_m после окончания химической реакции:

$$T_m - T_r = \frac{s_1^* Q_R y^*}{(\rho c)^*}. \quad (5.16)'$$

Формулы (5.5) и (5.16)' позволяют вычислить температуру породы и содержащихся в ней флюидов после окончания химической реакции между компонентами бинарной смеси. Из проведенных оценок (5.14) и (5.15) следует, что выделяющееся в ходе реакции тепло $Q_R = s_1^* Q_R y^*$ тратится преимущественно на нагрев породы и содержащихся в ней изначально флюидов.

5.3.3. Доля тепла, уносимая из зоны реакции потоком газа

Численные гидродинамические расчеты, описанные ниже, показывают, что выделяющийся в ходе реакции газ проникает глубоко в пласт. Проведем оценку доли уносимого газом тепла. С учетом сделанных выше допущений поток газа из зоны реакции можно вычислить по формуле:

$$\frac{1}{jms_t C_p} \nabla(\rho_3 \mathbf{u}_3) = \frac{s_1^* M_3}{C_p} - \rho_3 s_1^* + s_1^* (1 - s_t) \frac{\rho_3}{p} \frac{\partial p}{\partial s_t} - s_1^* \rho_3 \frac{(1 - s_t)}{T} \frac{\partial T}{\partial s_t}. \quad (5.18)$$

Наибольший поток газа из зоны реакции будет наблюдаться, когда весь газ уходит из зоны реакции, так что $p = p_r = const$. Верхняя оценка слагаемого $\partial T / \partial s_t$ дается уравнением (5.16) (при условии, что все флюиды остаются в зоне реакции). Поток газа приближенно можно вычислить по формуле:

$$\nabla(\rho_3 \mathbf{u}_3) = jms_t C_p s_1^* \left(\frac{M_3}{C_p} - \rho_3 \frac{T_r}{T} \right) \approx jms_t s_1^* M_3. \quad (5.19)$$

Формула (5.19) является верхней оценкой потока газа.

В ходе реакции в объеме, заполненном бинарной смесью выделяется энергия:

$$E_R = js_1^* s_t m Q_R (\pi r_d^2 - \pi r_w^2). \quad (5.20)$$

Поток газа уносит часть энергии ΔE_R :

$$\Delta E_R = (\rho_3 u_{3r} 2\pi r)_d = jms_t s_1^* M_3 (\pi r_d^2 - \pi r_w^2), \quad (5.21)$$

$$s_1^*_{cp} = \frac{1}{(\pi r_d^2 - \pi r_w^2)} \int_{r_w}^{r_d} s_1^* r dr,$$

$s_1^*_{cp}$ – среднее значение насыщенности в области, заполненной бинарной смесью. Таким образом, доля энергии, уносимая газом:

$$\eta = \frac{\Delta E_R}{E_R} = \frac{M_3 c_3 (T - T_0)}{Q_R}. \quad (5.22)$$

Проведем численные оценки по формуле (5.22):

$$\eta < \frac{c_3 M_3 m \bar{y}^*}{(1 - m) c_0 \rho_0} < 0.03. \quad (5.23)$$

Из неравенства (5.23) следует, что газ уносит из зоны обработки менее чем 3% выделяющейся энергии в ходе химической реакции энергии. Для

практических оценок допустимо пренебрегать этим эффектом. На рис. 23 приведено сравнение формулы (5.16) с подробным численным гидродинамическим расчетом. Наблюдается хорошее совпадение аналитического и численного решения. Таким образом, формула (5.16) может быть использована с хорошей точностью для расчета поля температуры, возникающего в пласте в результате обработки бинарной смесью.

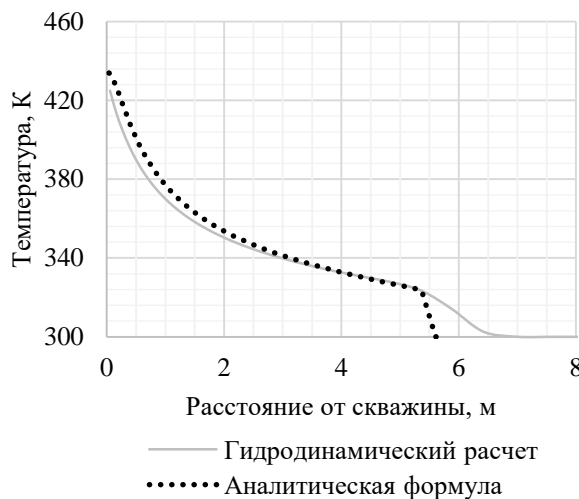


Рис. 23. Сравнение аналитической формулы (5.16) с гидродинамическим расчетом.

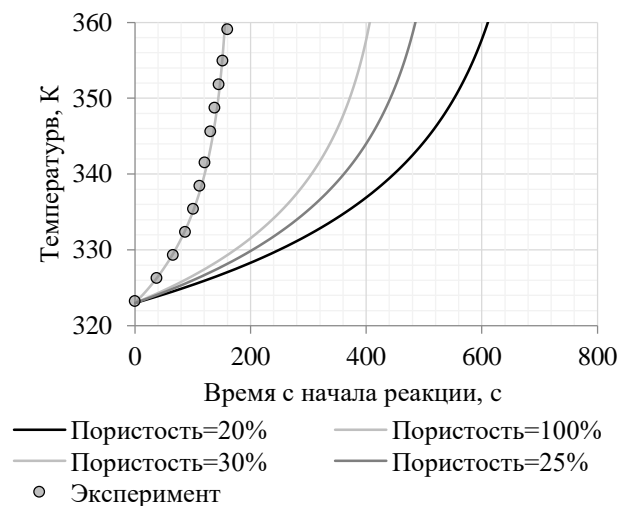


Рис. 24. Кинетика химической реакции при различной пористости пласта.

5.3.4. Кинетика химической реакции в пласте

В предположении, что рост температуры в зоне реакции описывается уравнением (5.16), то можно найти кинетику протекания реакции. Скорость расходования первой фазы в процессе реакции описывается уравнением:

$$\frac{ds_t}{dt} = -js_t C_p. \quad (5.24)$$

Для нахождения времени протекания реакции нужно вычислить интеграл:

$$t = - \int \frac{ds_t}{js_t C_p} \frac{ds_t}{dt}. \quad (5.25)$$

Кинетика реакции $j = j(s_t)$ определяется насыщенностью активных реагентов и температурой по формуле (2.9):

$$j = ky^2 = k_0 e^{-\frac{E_R}{RT}} \left(\frac{1}{C_\rho} - \frac{1 - y^* C_\rho}{s_t C_\rho} \right)^2. \quad (5.26)$$

Интеграл (5.25) с учетом (5.26) равен:

$$t = t_0 - \frac{C_\rho}{k_0} \left[e^{x_m} (x_m f + 1) \text{Ei}(x - x_m) + e^x \frac{x_m f}{(x_m - x)} - \text{Ei}(x) \right], \quad (5.27)$$

где:

$$t_0 = \frac{C_\rho}{k_0} \left[e^{x_m} (x_m f + 1) \text{Ei}(x_r - x_m) + e^{x_r} \frac{x_m f}{(x_m - x_r)} - \text{Ei}(x_r) \right], \quad (5.28)$$

$$x = \frac{E_R}{RT}, x_m = \frac{E_R}{RT_m}, x_r = \frac{E_R}{RT_r}, f = \frac{(T_m - T_r)}{T_m} \left(\frac{1}{y^* C_\rho} - 1 \right).$$

Проведенные по уравнению (5.27) численные расчеты совпадают с экспериментальными данными, полученными в лабораторных условиях (рис. 24). Из уравнения (5.27) следует, что в пласте реакция замедляется, так как порода нагревается медленно. Если в лабораторных условиях реакция заканчивается за 0.5 ч, то в пласте – за 2 ч. Формула (5.27) с хорошей точностью может быть использована для расчета времени протекания реакции в пластовых условиях.

5.3.5. Добыча нефти из нагретого пласта

В данной диссертационной работе развивается подход для определения дополнительной добычи нефти из нагретого пласта, предложенный в работах [122,123]. Однако формулы получены в более общем виде с учетом потери тепла в кровлю и подошву пласта и с учетом уменьшения нагрева пласта по мере удаления от скважины.

После обработки бинарной смесью призабойная зона пласта нагревается, в результате чего понижается вязкость нефти и повышается продуктивность скважины. В целях упрощения рассматривается чисто нефтяной пласт и не учитывается влияние на продуктивность скважины закачанных реагентов и продуктов реакции, а также эффект от очистки

прискважинной зоны от твердых отложений парафинов. В этих предпосылках уравнение сохранения энергии можно записать в виде:

$$R_r \frac{\partial(T - T_r)}{\partial t} + R_2 u_{2r} \cdot \frac{\partial(T - T_r)}{\partial r} - \frac{2h_m(T - T_r)}{h} = 0, \quad (5.29)$$

$$R_r = \rho_0 c_0 + \rho_2 c_2, \quad R_2 = \rho_2 c_2,$$

h_m – коэффициент теплообмена между пластом и окружающими породами.

Уравнения характеристик для задачи (5.29) имеют вид:

$$\frac{dt}{R_r} = \frac{dr}{R_2 u_{2r}} = - \frac{hdT}{2h_m(T - T_r)}$$

или

$$\begin{cases} dT = -\alpha(T - T_r)dt, & \alpha = \frac{2h_m}{hR_r} \\ 2\pi r dr = \frac{R_2}{R_r} 2\pi r u_{2r} dt \end{cases} \quad (5.30)$$

Интегрируя (5.30), получим:

$$\begin{cases} T = T_r + (T_m - T_r)e^{-\alpha t}, & \alpha = \frac{2h_m}{hR_r} \\ \pi r^2 = \pi r_{**}^2(T_m) - \frac{R_2}{R_r} \frac{Q_2(t)}{h} \end{cases}, \quad (5.31)$$

$Q_2(t) = \int_0^t 2\pi r u_r h dt$ – накопленная на момент времени t добыча нефти, $r_{**}^2(T_m)$ – константа интегрирования, полученное при решении промежуточной задачи 2 распределение температуры (5.16)'.

Согласно решению задачи 1 (5.5)-(5.7) при закачке бинарной смеси в пласт образуется фронт насыщенности. Как показано выше, после окончания химической реакции образуется фронт температуры (5.16)'. Обозначим температуру на фронте T_d , положение фронта r_d . За фронтом температура равна начальной пластовой $r > r_d: T = T_0$. Значение температуры до фронта $r \leq r_d$ можно найти по аналитической формуле (5.16)'. По мере отбора нефти из пласта фронт температуры будет двигаться к скважине. С учетом (5.31) положение фронта определяется накопленной добычей нефти Q_2 :

$$Q_2 = \frac{\pi h(r_{d0}^2 - r_d^2)R_r}{R_2}. \quad (5.32)$$

где $r_{d0}^2 = r_{**}^2(T_d)$ – положение фронта температур в начальный момент времени.

Дебит скважины можно рассчитать по уравнению Дюпюи. Так как в зоне $r_w \leq r \leq r_d$ вязкость нефти снижена в результате нагрева:

$$q_2 = \frac{dQ_2}{dt} = \frac{2\pi kh\Delta p}{\int_{r_w}^{r_d} \mu_2(T) \frac{dr}{r} + \mu_{2r} \ln \frac{r_e}{r_d}}. \quad (5.33)$$

Согласно (5.31) и (5.32):

$$\begin{aligned} \pi r_{**}^2(T_m) &= \pi r^2 + \pi r_{d0}^2 - \pi r_d^2, \\ T_m &= T_m(r^2 + r_{d0}^2 - r_d^2). \end{aligned} \quad (5.34)$$

Разложим функцию $\mu_2(T) = \mu_2(T_r + (T_m(r^2 + r_{d0}^2 - r_d^2) - T_r)e^{-\alpha t})$ в точке $r = r_d$ в ряд Тейлора:

$$\begin{aligned} \mu_2(r^2 + r_{d0}^2 - r_d^2, t) &= \mu_{2d} + \mu'_{2d} \cdot (r^2 - r_d^2), \\ \mu_{2d} &= \mu_{2d}(T_r + (T_d - T_r)e^{-\alpha t}), \quad \mu'_2 = \frac{\partial \mu_2}{\partial r^2}. \end{aligned} \quad (5.35)$$

Подставляя (5.32), (5.35) в (5.33) получим дифференциальное уравнение для нахождения положения фронта температуры:

$$\frac{4k\Delta p R_2}{R_r} \frac{dt}{dr_d^2} + (\mu_{2d} - \mu'_{2d} r_d^2) \ln \frac{r_d^2}{r_w^2} + \mu'_{2d}(r_d^2 - r_w^2) - \mu_{2r} \ln \frac{r_d^2}{r_e^2} = 0. \quad (5.36)$$

Отдельно рассмотрим упрощенный случай $\alpha = 0$, когда можно пренебречь теплопотерями в кровлю и подошву пласта. В этом случае уравнение (5.36) можно проинтегрировать, найдя время, за которое фронт насыщения дойдет до скважины:

$$\begin{aligned} t_{\text{доб}} &= \frac{\mu_{2r} \ln r_e/r_w}{2\pi kh\Delta p} \left(\frac{\pi h r_{d0}^2 R_r}{R_2} + \Delta Q \right) \\ \Delta Q &= \frac{\pi h r_{d0}^2 R_r}{R_2} \frac{\left(1 - \frac{\mu_{2d} - \mu'_{2d}}{\mu_{2r}} \right) (\ln r_{d0}^2/r_w^2 + 1) + \frac{\mu'_{2d} r_{d0}^2}{\mu_{2r} 2}}{\ln r_e^2/r_w^2}. \end{aligned} \quad (5.37)$$

ΔQ – дополнительная добыча нефти, получаемая в результате обработки. Данное приближение справедливо, если время добычи $t_{\text{доб}}$ меньше характерного времени теплообмена с окружающими пласт породами:

$$\frac{2h_m t_{\text{доб}}}{hR_r} \ll 1. \quad (5.38)$$

На рис. 25 и рис. 26 показано сравнение численных расчетов, проведенных без учета теплотерь в кровлю и подошву пласта, с результатами, полученными по формуле (5.37).

Полученные формулы (5.5), (5.16)' и (5.38) могут быть использованы для верхней оценки дополнительной добычи нефти получаемой в результате обработки прискважинной зоны тепловыделяющей бинарной смесью. Расчеты по полученным формулам могут быть использованы, например, для ранжирования и выбора подходящих скважин-кандидатов для проведения опытно-промышленных исследований.

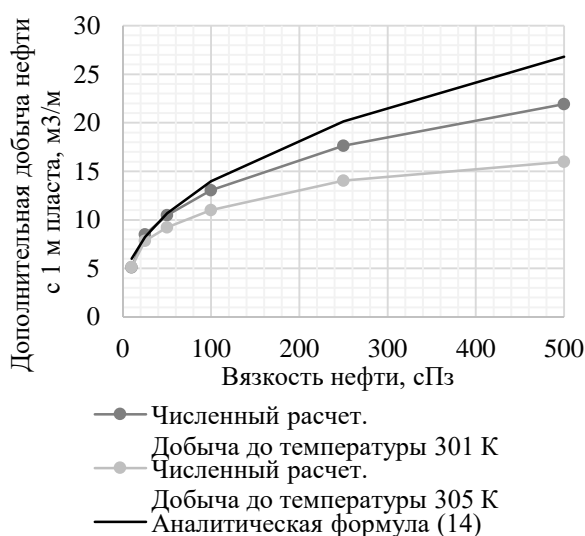


Рис. 25. Дополнительная добыча нефти с 1 м пласта при закачке 1 т/м реагентов.

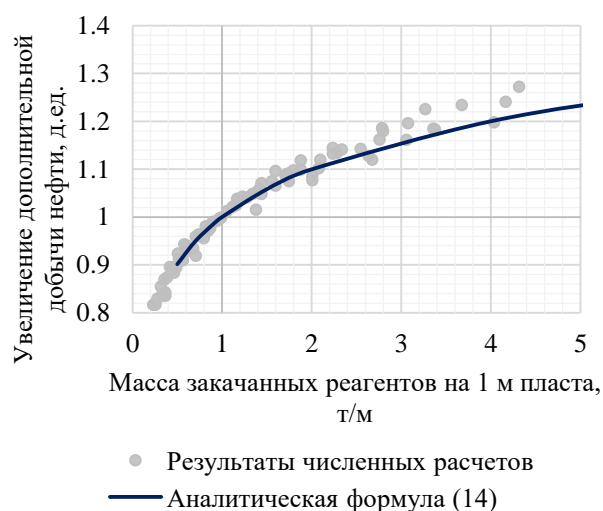


Рис. 26. Увеличение дополнительной добычи нефти при увеличении объемов закачки реагентов.

5.4. Численное исследование процесса фильтрации тепловыделяющего раствора химически активных реагентов

Численное исследование фильтрации тепловыделяющей бинарной смеси проводилось на созданном программном комплексе (ПК). Алгоритм численного решения уравнений описан в главе 3. Для расчетов использовались упрощенные «синтетические» одномерные радиальные модели. Характеристики модели: внутренний радиус расчетной области, $r_w = 0.1$ м; внешний радиус, $r_e = 100$ м; количество ячеек расчетной области, $N = 100$; использовалась неравномерная расчетная сетка, размер ячеек уменьшался к скважине по логарифмическому закону до 0.1 м. В целях упрощения не учитывалась неоднородность пласта, считалось, что пористость, проницаемость, фазовые проницаемости во всех ячейках одинаковые. Для каждой промежуточной задачи, сформулированных выше, проводился отдельный гидродинамический расчет. Граничные условия, задаваемые в расчеты, приведены в таблица 10.

5.4.1. Верификация численного решения

В первую очередь была проведена верификация результатов численных расчетов на созданном ПК. Численное решение сравнивалось с аналитическими формулами (рис. 23, рис. 25, рис. 26) и с результатами расчета в гидродинамическом симуляторе Schlumberger Eclipse 300 (E300) [35]. Так как математическая модель, используемая в данной диссертационной работе (глава 2) и в симуляторе E300, отличаются, при сравнении численных расчетов использовались упрощенные тестовые задачи. Используются типичные значения констант, необходимых в расчете (таблица 11). В целях упрощения для некоторых переменных вместо зависимостей, описанных в главе 2, используются постоянные значения. Относительные фазовые проницаемости в системе вода-нефть и в системе нефть-газ задавались по квадратичной зависимости Кори, концевые точки фазовых кривых принимались равными 1.

Таблица 11. Константы, используемые в тестовых верификационных расчетах.

Пластовое давление, p_r , бар		100
Пластовая температура, T_r , К		300
Пористость, m , д.ед.		0.2
Проницаемость, k , мД		100
Теплопроводность породы, κ , Вт/м/К		1.8
Вязкость, μ , сПз	вода	0.50
	нефть, пл.у.	50.0
	газ	0.01
Плотность, ρ , кг/м ³	вода, пл.у.	1450
	нефть, пл.у.	850
	газа, ст.у.	1.1489
	порода	2700
Сжимаемость, β , 10^{-4} 1/бар	вода	0.1
	нефть	1.0
	порода	0
Теплоемкость, c , кДж/кг	вода	3.0
	нефть	2.0
	газ	1.3
	порода	1.0
Показатель степени Кори ОФП, n_i	нефть-вода, нефть-газ	2
Концевые точки ОФП, k_{i0}	нефть-вода, нефть-газ	1

Рассматривались следующие тестовые задачи:

1. Закачка в пласт горячей воды

В пласт с постоянной приемистостью подавалась горячая вода температурой 370 К. Сравнивались полученные в результате численных расчетов профиля насыщенности водой и температуры. Результаты расчетов приведены на рисунке рис. 28. В созданном ПК наблюдается меньшая численная диффузия, чем в симуляторе E300, за счет того, что используется менее диссипативная TVD-схема дискретизации конвективных потоков «vanLeer» (глава 3).

2. Источник газа, находящийся вблизи скважины

Через источник, расположенный в ячейке со скважиной, в пласт подавался газ с постоянной приемистостью. Сравнивались полученные в

результате численных расчетов профиля насыщенности газом и динамика роста давления вблизи скважины. Результаты расчетов приведены на рисунке рис. 29. В созданном ПК размазывание фронта вытеснения газом несколько больше, за счет того, что используется IMES-алгоритм (явный алгоритм) решения уравнений.

3. Добыча нефти из нагретого пласта.

В гидродинамические расчеты в качестве начальных условий задавались поля насыщенности и температуры, рассчитанные по аналитическим формулам, приведенным выше (5.5), (5.16)'. В расчете использовались следующие данные: на 1 м пласта закачано $Q_1 = 5 \text{ м}^3$ бинарной смеси насыщенностью $C_m = 70\%$. Расчеты, проведенные по аналитическим формулам, показывают, что бинарная смесь проникает в пласт на глубину $r_d = 5.5 \text{ м}$, температура вблизи скважины поднимается до $T_m(r_w) = 434 \text{ К}$, средняя температура в зоне обработки $\overline{T_m} = 340 \text{ К}$. Сравнивались полученные в результате численных расчетов динамика добычи нефти и динамика снижения температуры на стенке скважины по мере отбора нефти из нагретого пласта. Результаты расчетов приведены на рисунке рис. 27.

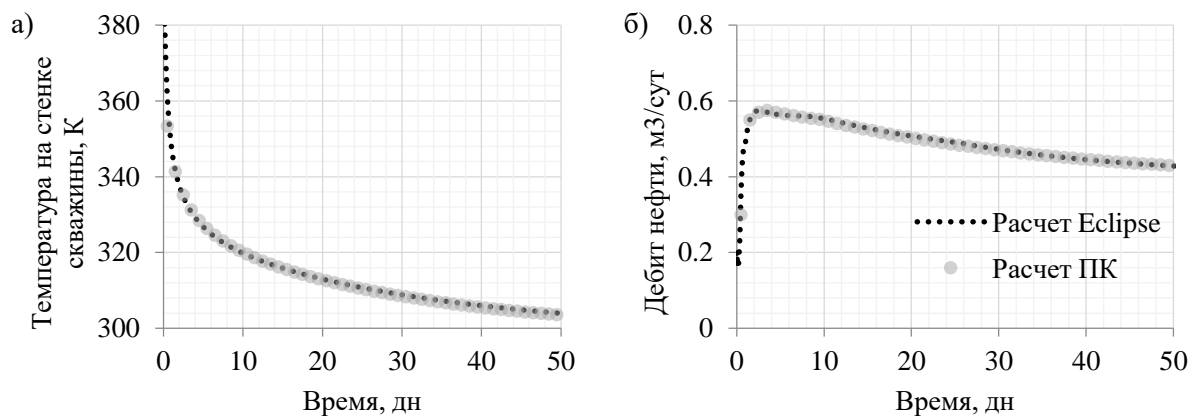


Рис. 27. Сравнение расчетов ПК с гидродинамическим симулятором E300.

- а) Динамики температуры на стенке скважины;
 б) динамики добычи нефти по мере отбора нефти из нагретого пласта.

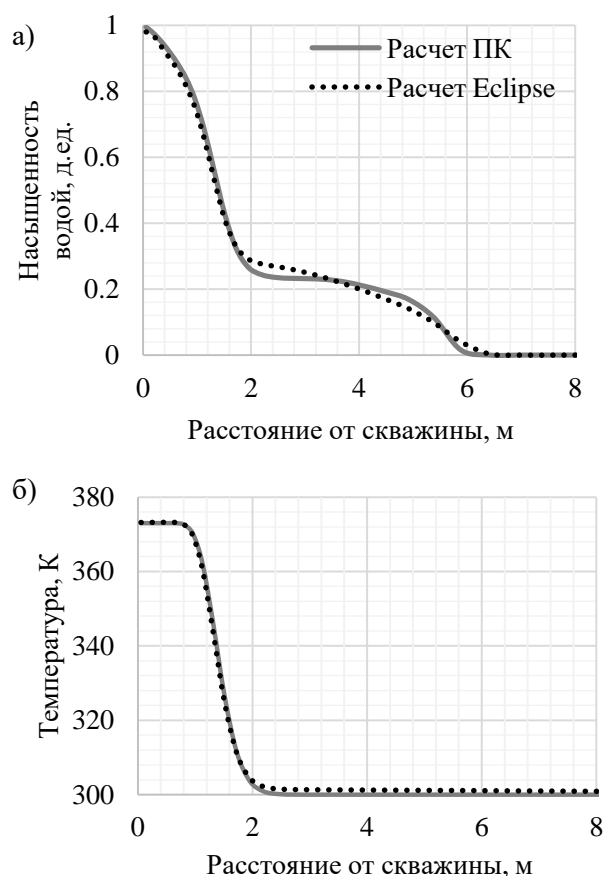


Рис. 28. Сравнение профилей насыщенности водой (а) и температуры (б) при закачке горячей воды в пласт рассчитанных в ПК и симуляторе E300.

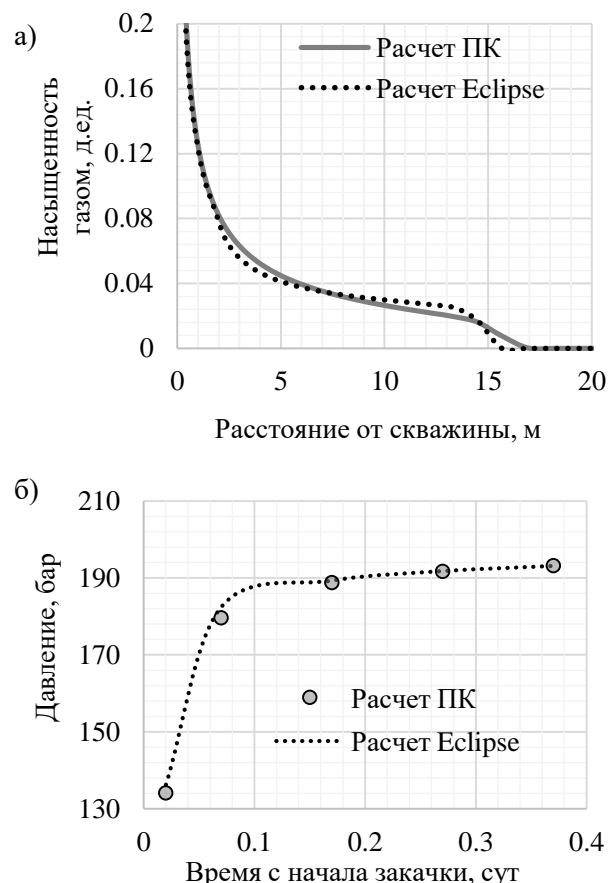


Рис. 29. Сравнение профилей насыщенности газом (а) и динамики роста давления (б) при закачке газа в пласт рассчитанных в ПК и симуляторе E300.

Результаты численных расчетов в созданном ПК хорошо совпадают как с аналитическими формулами, так и с результатами, полученными в коммерческом симуляторе E300. Таким образом, можно сделать вывод о корректности используемой математической модели, алгоритма численного решения и его программной реализации.

5.4.1. Оценка ограничений при закачке тепловыделяющей бинарной смеси в пласт

В процессе закачки тепловыделяющей бинарной смеси в прискваженной зоне повышается температура и давление. При высокой пластовой температуре компоненты активной смеси, попадая в пласт, будут мгновенно реагировать, что может привести к инициации реакции в стволе скважины и аварии. На практике закачку останавливают, если температура на забое скважины повышается слишком быстро. На гидродинамических моделях, описанных выше, были рассчитаны максимально возможные объемы закачки бинарной смеси на 1 м пласта при условии, что закачка проводится непрерывно с репрессией $\Delta p = 300$ атм. Предполагалось, что закачка проводится до тех пор, пока температура на стенке скважины $T(r_w) < 100$ °С.

На рис. 30 приведены результаты проведенных расчетов для пласта с проницаемостью $k = 100$ мД. Варьируя концентрацию активного раствора и концентрацию инициатора, скорость протекания реакции можно изменять в широких пределах, достаточных для закачки объемов тепловыделяющей бинарной смеси, используемых на практике (30-60 т бинарной смеси на одну обработку).

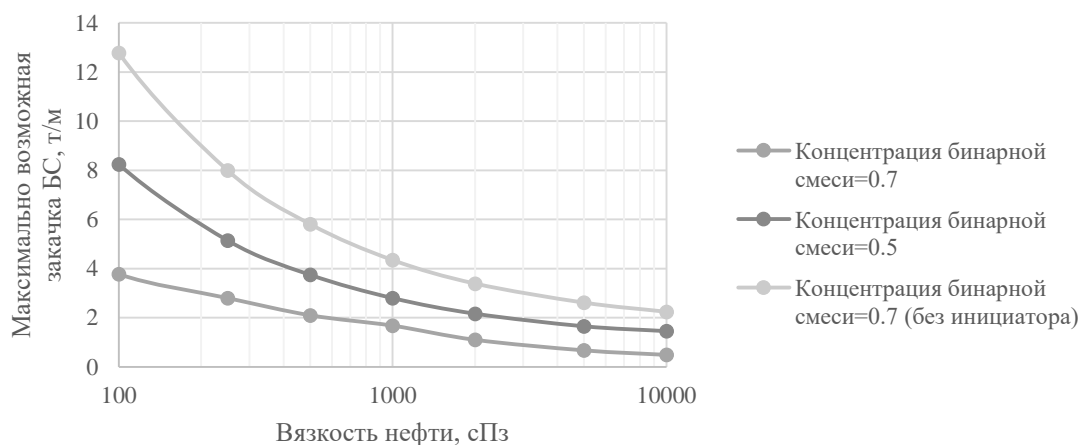


Рис. 30. Максимально возможная закачка бинарной смеси на 1 м пласта. Проницаемость 100 мД. Депрессия 300 атм.

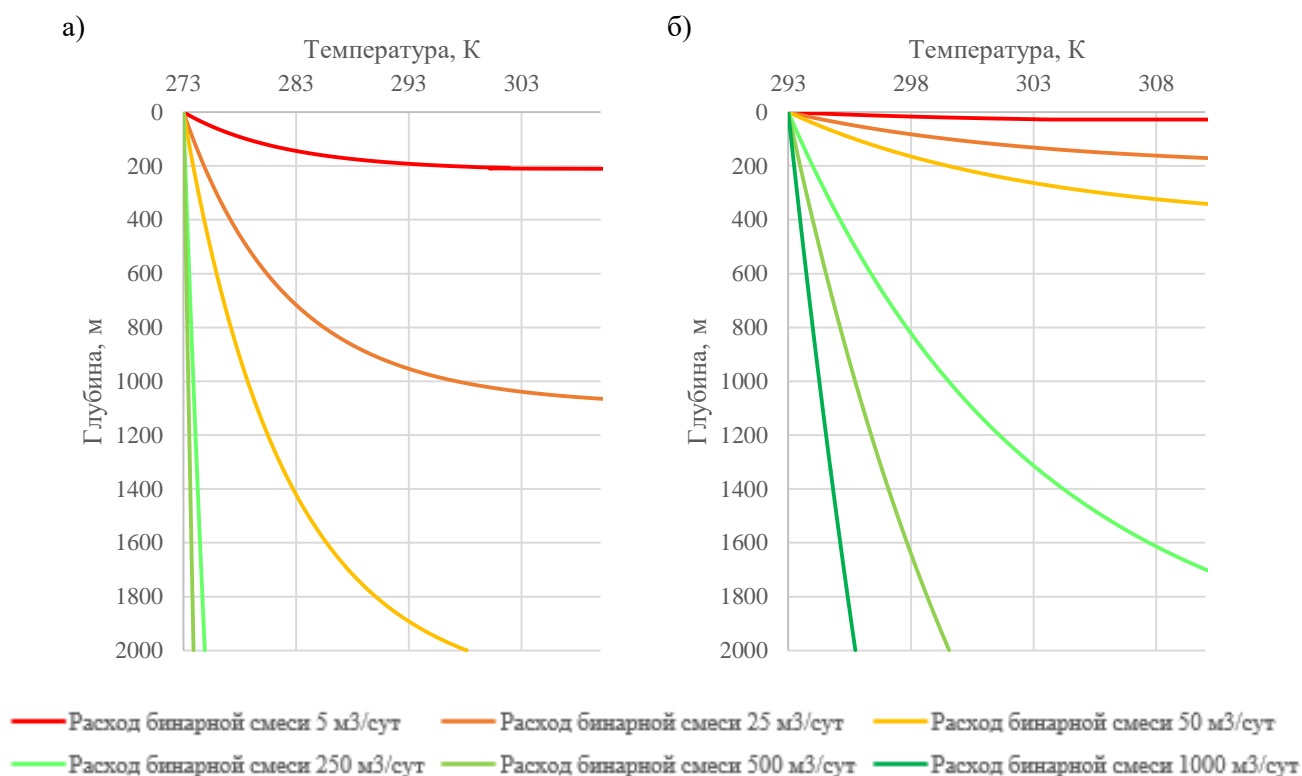


Рис. 31. Профиль температуры по стволу скважины при температуре нагнетаемого раствора на устье 273 К (а) и 293 К (б)

Для пластов с меньшей проницаемостью нужно создавать большие репрессии для закачки того же объема бинарной смеси. Для расчета объемов закачки нужно учитывать технологические ограничения – максимально возможное давление на забое скважины, напор насоса, давление гидроразрыва пласта.

При обработке скважины тепловыделяющей бинарной смесью практически нет ограничений по глубине залегания пласта. Но закачка должна происходить достаточно быстро для того, чтобы температура активного раствора не повышалась в стволе скважины до критического значения ($T(r_w) < 100\text{ °C}$). Это условие накладывает ограничения на приемистость обрабатываемой скважины. Используя математическую модель кинетики химической реакции, описанную в главе 4, а также модель движения флюида по стволу скважины, сформулированную в работе [111], можно рассчитать

зависимость температуры бинарной смеси от глубины скважины в процессе закачки (рис. 31).

Для решения практической задачи рассматривался следующий случай: глубина залегания пласта 1000 м, длина ствола скважины до забоя 2000 м, пластовая температура 30 °С, внешний диаметр НКТ 89 мм, коэффициент теплообмена «скважина – окружающие породы» 20 Вт/м²/К. Были проведены расчеты с температурой бинарной смеси на устье 0 °С (рис. 40а) и 20 °С (рис. 40б). Из проведенных расчетов можно сделать вывод: для безопасного проведения обработки закачка реагентов должна проводиться с расходом более 50 м³/сут при температуре смеси на устье 0 °С и более чем 250 м³/сут при температуре смеси на устье 20 °С. Конкретный режим закачки и начальная температура активной смеси должны выбираться исходя из конкретных пластовых условий: приёмистости скважины и пластовой температуры.

5.4.2. Оценка теплового эффекта обработки призабойной зоны вертикальной скважины тепловыделяющей бинарной смесью [112-116]

В следствие нагрева прискважинной зоны понижается вязкость нефти и увеличивается продуктивность скважины. Ниже рассматривается прирост добычи нефти, обусловленный снижением вязкости нефти. В целях упрощения в проведенных расчетах не учитывается повышение трещиноватости коллектора и очистка прискважинной зоны от загрязнений и отложений твердых парафинов.

Для оценки теплового эффекта обработки была проведена серия численных экспериментов на описанной выше одномерной радиальной модели обрабатываемой вертикальной скважины. В расчетах варьировались следующие параметры: концентрация и объем закачанной в пласт бинарной смеси, проницаемость пласта, вязкость нефти, обводненность скважины и толщина пласта. Используемые в расчетах константы приведены в таблица 12. Варьируемые параметры и их диапазоны – в таблица 13.

Рассматривается пласт с температурой $T_r = 30$ °С. Для рассматриваемых пластовых условий, как показано в главе 4, для увеличения скорости реакции целесообразно использовать инициатор. Во всех проведенных расчетах рассматривается бинарная смесь с добавлением инициатора. Константа химической реакции рассчитывалась по формуле (4.15). Для обработки пластов, залегающих более глубоко, с высокой пластовой температурой целесообразно применять бинарные смеси без использования инициаторов, либо с пониженной его концентрацией. Зависимость константы реакции (4.14) от температуры в этом случае, как было показано в главе 4, ниже.

Таблица 12. Константы, используемые в расчетах

Пластовое давление, p_r , бар		100
Пластовая температура, T_r , К		300
Пористость, m , д.ед.		0.2
Теплопроводность породы, κ , Вт/м/К		1.8
Коэффициент теплообмена пласт-порода, h_m , Вт/м ² /К		15
Вязкость, μ , сПз	вода	формула (2.41)
	газ	0.01
Плотность, ρ , кг/м ³	вода, пл.у.	формула (2.29)
	нефть, пл.у.	850
	газ, ст.у.	1.15
	порода	2700
Сжимаемость, β , 10^{-4} 1/бар	вода	0.1
	нефть	1.0
	порода	0.1
Теплоемкость, c , кДж/кг	вода	формула (2.40)
	нефть	2.0
	газ	1.3
	порода	1.0
ОФП, k_i	в системе вода-нефть	формула (2.54)
	в системе газ-нефть	формула (2.55)
	в трехфазной системе	формула (2.53)
Константы реакции в законе Аррениуса	константа реакции, k_{10} , м ³ /моль/с	$68.6 \cdot 10^3$
	энергия активации, E_R , кДж	77
	порядок реакции, α	2

Таблица 13. Диапазоны варьируемых параметров

Проницаемость пласта, k , 10^{-3} мкм ²	5, 10, 50, 100, 250, 500
Вязкость нефти, μ_2 , мПа·с	10, 25, 50, 100, 250, 500
Расход компонентов бинарной смеси, q_1 , т/сут	0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4
Массовая концентрация бинарной смеси, C_m , %	50, 60, 70
Обводненность скважины, w , %	0, 5, 10, 30, 50, 70, 90
Толщина пласта, м	1,5,10,50,100,500

5.4.3. Анализ результатов численных экспериментов

При анализе результатов численных экспериментов считалось, что добыча нефти после обработки бинарной смесью продолжается до тех пор, пока температура на стенке скважины не достигнет $T(r_w) = 35$ °С (на 5 градусов выше первоначальной пластовой температуры). В дальнейшем на практике целесообразно проводить повторную обработку скважины. В проведенных расчетах не учитывается снижение пластового давления, продуктивности скважины или увеличение обводненности скважины в процессе эксплуатации, что допустимо для проводимых приближенных оценок

В качестве критерия эффективности обработки скважины тепловыделяющей бинарной смеси используется удельная дополнительная добыча нефти (УДН) – отношение разницы накопленной добычи нефти в вариантах с и без обработки бинарной смесью к массе закачанных реагентов. На рис. 32 приведена рассчитанная зависимость УДН от вязкости нефти и концентрации бинарной смеси. Рассчитанная зависимость получена для чисто нефтяной зоны ($w = 0\%$). При этом считается, что на 1 м пласта была закачана $Q_{m1} = 1$ т реагентов. Из проведенных расчетов можно сделать следующие выводы:

1. Для нефти средней вязкости ($10 \text{ сПз} < \mu_2 < 50 \text{ сПз}$) обработки малоэффективны, УДН составляет 5-7 м³/т.
2. При увеличении вязкости нефти эффективность обработок тепловыделяющими бинарными смесями повышается. Для нефти

вязкостью $\mu_2 > 250$ сПз УДН составляет 13-15 м³/т и слабо зависит от дальнейшего увеличения вязкости нефти

3. Эффективность воздействия существенно зависит от концентрации тепловыделяющей бинарной смеси. Для активных растворов концентрации $C_m = 70\%$ УДН в 1.5 выше, чем для растворов с концентрацией 50%, так как в пласт вносится меньший объем воды.

Результаты численных расчетов для скважин с различной обводненностью приведены на рис. 33. При росте обводненности эффективность обработок падает, так как часть тепла у породы забирает добываемая вода. В случае обводненности скважины $w = 30\%$ УДН в 2 раза меньше, чем в случае чисто нефтяной зоны. При обводненности $w > 50\%$ УДН ниже 5 м³/т, обработки малоэффективны.

Зависимость УДН от объемов закачки тепловыделяющей бинарной смеси приведена на рис. 34. На графике сведены и изображены точками результаты расчетов с различной вязкостью нефти и концентрацией бинарной смеси. При увеличении объемов закачки реагентов удельная эффективность воздействия повышается: если на 1 м толщины пласта закачано $Q_{m_1} = 6$ т реагентов, УДН на 30% выше, чем при закачке $Q_{m_1} = 1$ т/м реагентов.

Результаты численных расчетов с учетом теплопотерь в кровлю и подошву пласта приведены на рис. 35. УДН определяется фильтрационными характеристиками пласта, скоростью отбора нефти, толщиной пласта и величиной теплопотерь.

Результаты проведенных численных экспериментов были представлены в виде графиков и палеток, которые позволяют оценить как потенциально возможную удельную дополнительную добычу нефти (рис. 32, рис. 34), так и уменьшение УДН из-за обводненности скважины (рис. 33), а также вследствие потерь тепла в кровлю и подошву пласта (рис. 35).

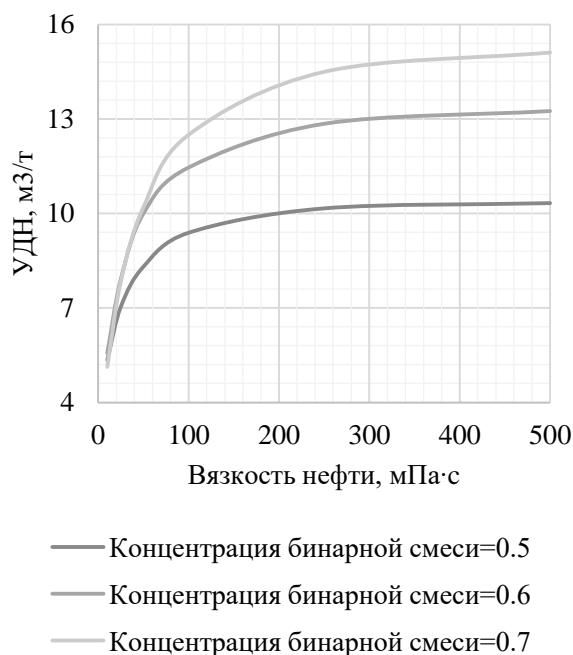


Рис. 32. Зависимость УДН от вязкости нефти и концентрации бинарной смеси. Масса закачанных реагентов 1 т/м пласта. Обводненность = 0%.

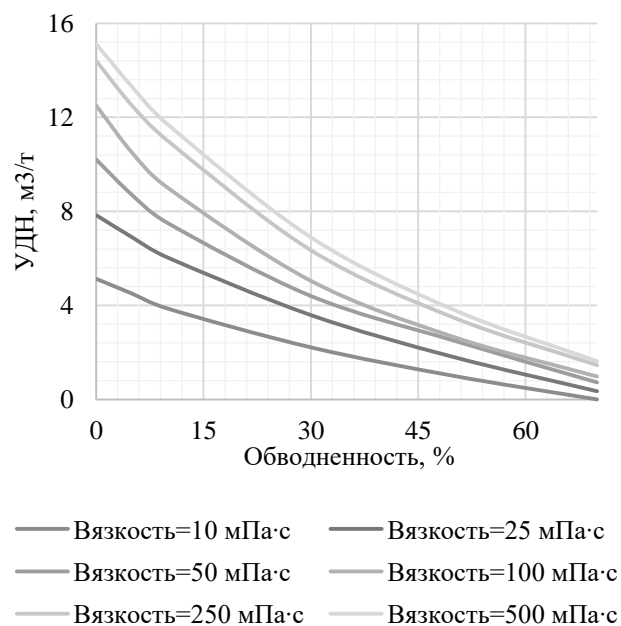


Рис. 33. Зависимость УДН от вязкости и обводненности скважины. Масса закачанных реагентов 1 т/м пласта.

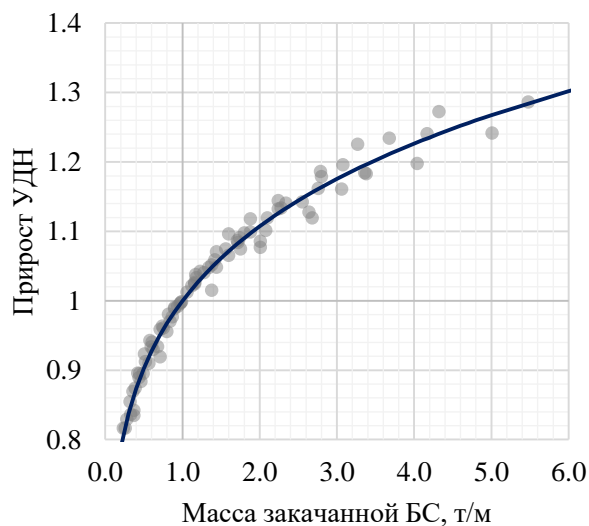


Рис. 34. Прирост УДН при увеличении объемов закачки бинарной смеси по сравнению с вариантом 1 т/м пласта.

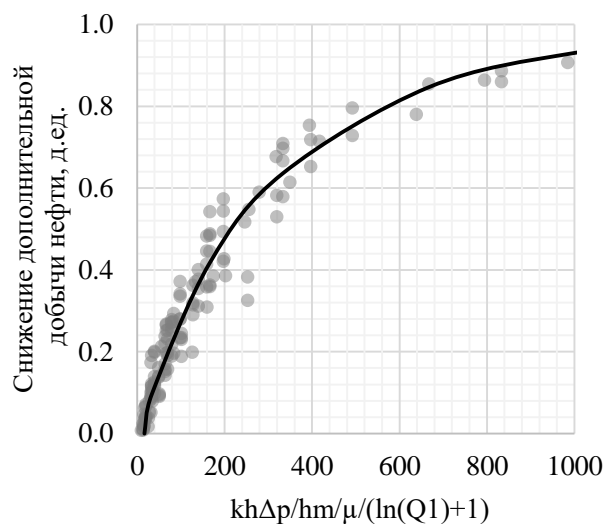


Рис. 35. Снижение дополнительной добычи нефти при учете теплопотерь ([k]=мД, [h]=м, [Δp]=бар, [Q₁]=т, [μ]=сПз, [h_m]=Вт/м²/К)

5.4.4. Оценка вклада очистки прискважинной зоны от отложений парафинов при обработке скважины бинарной смесью [117]

В описанных в предыдущем разделе численных расчетах рассматривается только прирост добычи нефти, обусловленный снижением вязкости нефти в призабойной зоне пласта, не учитывается повышение трещиноватости и очистка прискважинной зоны от загрязнений и парафинов. Однако, из полевых исследований следует, что в некоторых практически важных случаях этот фактор может быть значительным [23].

Для оценки влияния состояния прискважинной зоны на эффективность обработки скважины тепловыделяющей бинарной смесью рассмотрим фактически проведенную обработку вертикальной скважины У месторождения Х. Характеристики продуктивного пласта приведены в таблица 14. В ходе обработки в скважину У было закачано 11 м^3 тепловыделяющей бинарной смеси, 22 м^3 воды для продавки бинарной смеси в пласт и 12 м^3 раствора соляной кислоты для инициации реакции. Приемистость скважины $q_1=360 \text{ м}^3/\text{сут}$, время закачки $\tau_1=3 \text{ ч}$. Массовая концентрация активного раствора $C_m=70\%$, температура закачиваемой смеси $T_1=307 \text{ К}$. Параметры работы скважины до и после обработки приведены в таблица 15. В проведенных расчетах использовались типичные значения теплофизических характеристик пласта (таблица 12).

По результатам гидродинамических исследований обрабатываемой скважины У идентифицируется скин-фактор, равный 2. Так как пластовая нефть имеет повышенное содержание парафина, а пластовое давление снизилось на 27% по сравнению с первоначальным, можно предположить, что повышенное значения скин-фактора может быть вызвано выпадением части парафинов в пласте в результате снижения пластового давления, изменения состава пластового флюида вследствие разгазирования и изменения термобарических условий в прискважинной зоне. По модели Кармана (2.5) было определено, что перед обработкой $s_4^0 = 0.08$ пор было заполнено твердым парафином.

Таблица 14. Свойства продуктивного пласта

Пластовое давление, p_r , бар (нач./тек.)	63 / 46	
Пластовая температура, T_r , К	287	
Пористость, m , д.ед.	0.2	
Проницаемость, k , мД	370	
Эффективная толщина, h , м	2.5	
Плотность нефти, пл.у., ρ , кг/м ³	887	
Парафиносодержание в нефти, %	3.7	
Вязкость, μ , сПз	вода, пл.у.	1.5
	нефть, пл.у	57

Таблица 15. Параметры работы скважины до и после обработки

Параметр	До обработки	После обработки		
		30	60	90
Забойное давление, p_{bhp} , бар	25	25	25	20
Дебит воды, q_1 , м ³ /сут	1.0	1.2	0.5	0.5
Дебит нефти, q_2 , м ³ /сут	2.9	4.5	5.2	3
Обводненность, w , %	23	21	10	15

Свойства тяжелого компонента нефти, необходимые для модели термодинамического равновесия твердое тело-жидкость (2.16)-(2.19), задавались по месторождению-аналогу. Использовались данные из работы [57]. Настройка используемой упрощенной модели термодинамического равновесия на литературные данные проводилась по алгоритму, описанному в главе 2. Используемые параметры модели приведены в таблица 4. Состав нефтяной фазы подбирался таким образом, чтобы объемная доля твердых парафинов в пластовых условиях составляла $s_4^0 = 0.08$. Результаты настройки модели термодинамического равновесия приведены на рис. 36.

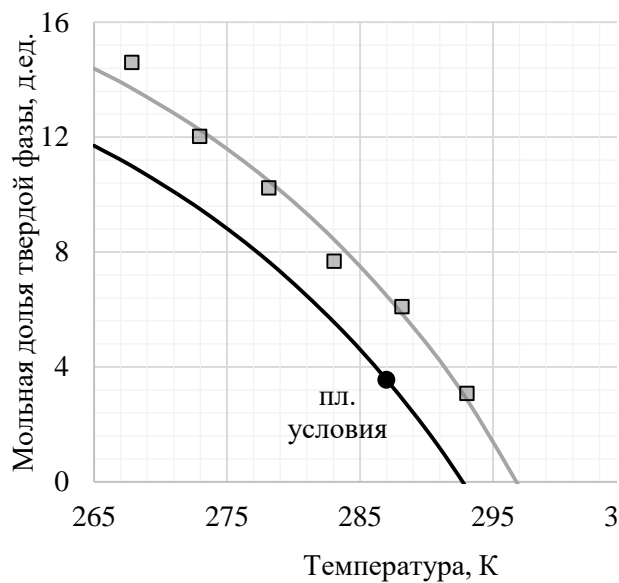


Рис. 36. Настройка модели термодинамического равновесия на данные работы [57].

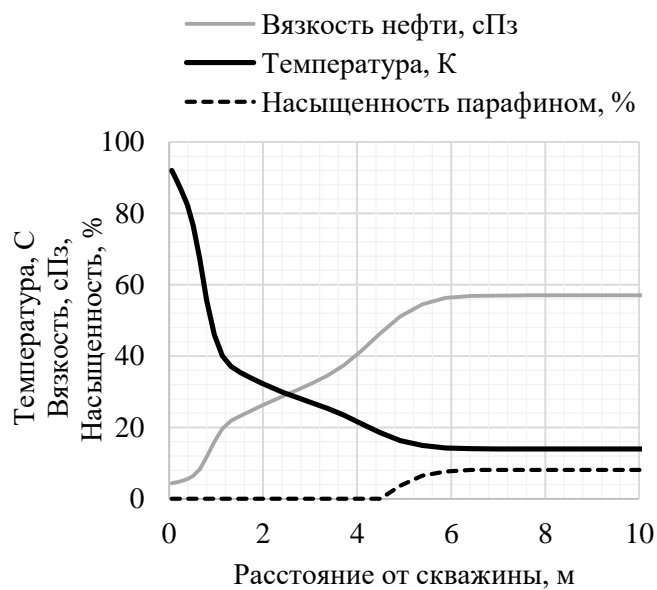


Рис. 37. Результаты расчета снижения вязкости нефти и очистки призабойной зоны пласта.

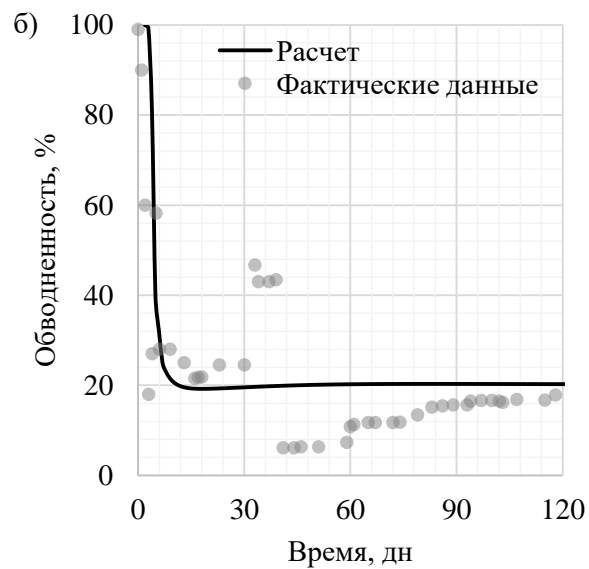
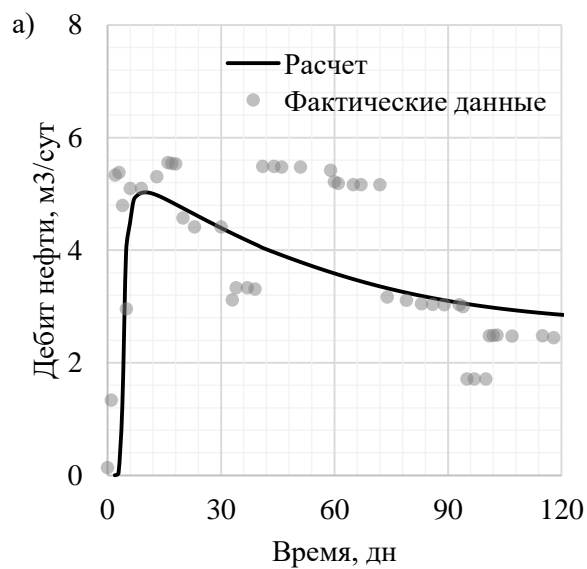


Рис. 38. Рассчитанная и фактическая динамика дебита нефти (а) и обводненности скважины (б).

Полученные в результате проведенных численных расчетов распределения насыщенности, температуры и вязкости нефти изображены на рис. 37. По результатам проведенных расчетов можно сделать следующие выводы:

1. Радиус прогрева составляет $r_d = 5$ м. Максимальная температура на стенке скважины равна $T_m(r_w) = 363$ К, средняя температура в обработанной зоне $r_w < r < r_d$ равна $\overline{T_m} = 305$ К. Вследствие нагрева понижается вязкость нефти, призабойная зона очищается от парафинов.
2. Расчетная и фактическая динамика добычи нефти и обводненности совпадает с хорошей точностью (рис. 38).
3. Длительность эффекта от обработки составляет около 90 дней. В течение 10 дней после обработки наблюдается высокая обводненность скважины, затем вся закачанная вода добывается и обводненность скважины снижается до значения до обработки.

Фактическое значение УДН, полученной в результате обработки скважины Y тепловыделяющей бинарной смесью составляет $9 \text{ м}^3/\text{т}$. Проведенные численные расчеты позволяют провести факторный анализ, определить вклад снижения вязкости нефти и вклад очистки прискважинной зоны от парафинов (рис. 39). Из приведенных результатов расчетов можно сделать вывод, что снижения вязкости нефти вносит 55 % в УДН, очистка прискважинной зоны – 45 %.

Таким образом, эффективность обработки скважины тепловыделяющей бинарной смесью может в значительной степени зависеть от состояния призабойной зоны пласта и степени ее очистки в результате обработки. Для проведения более общего исследования влияния состояния прискважинной зоны на эффективность воздействия требуется анализ большего количества полевых исследований метода бинарных смесей.

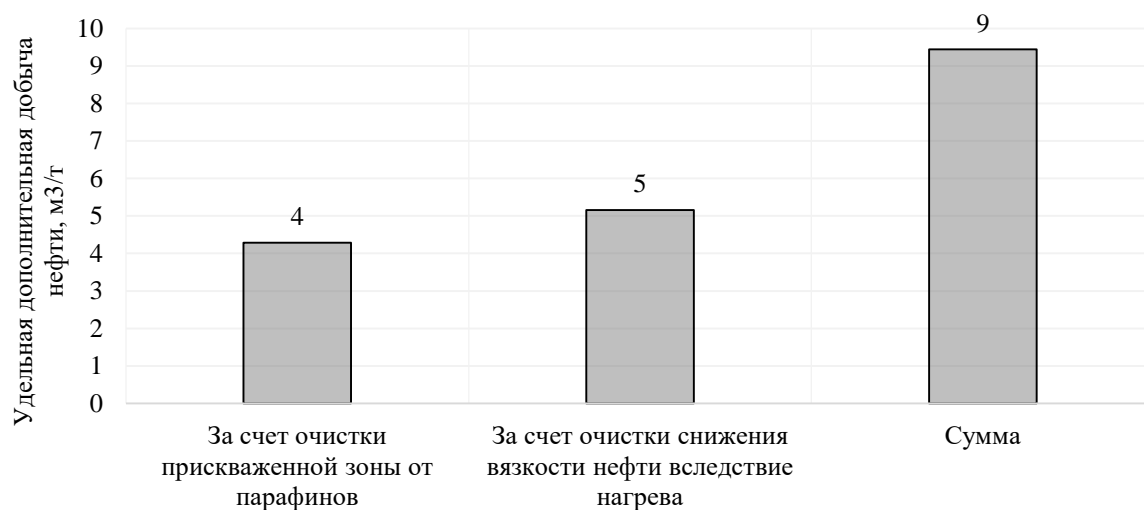


Рис. 39. Накопленная удельная дополнительная добыча нефти (на тонну закачанной бинарной смеси) после обработки.

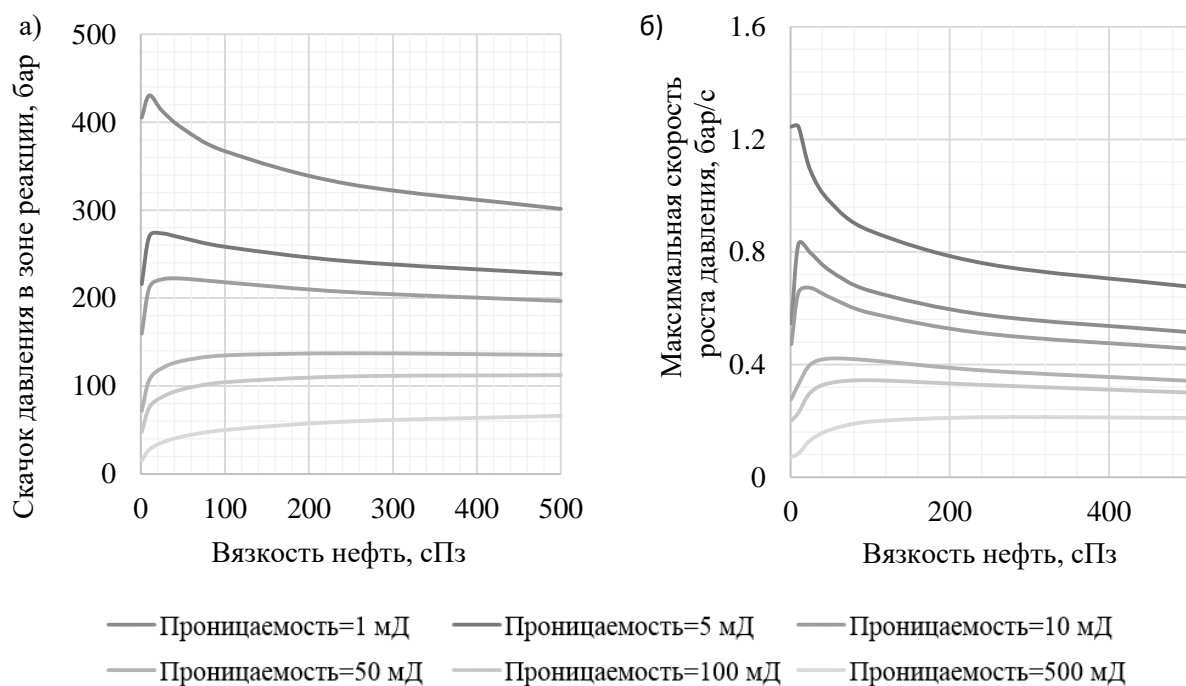


Рис. 40. Максимальное давление (а), возникающее в ходе химической реакции между компонентами тепловыделяющей бинарной смеси в пласте, и максимальная скорость роста давления (б).

5.4.5. Оценка вклада очистки прискважинной зоны от увеличения трещиноватости призабойной зоны пласта

Как результаты численного исследования фильтрации раствора химически активных компонентов, так и полевые эксперименты [2, 29] показывают, что вследствие выделения в зоне обработки газа будет происходить повышение давления. Как показано в главе 4 химическая реакция между компонентами тепловыделяющей бинарной смеси способна саморазгоняться и переходить в режим взрывного окончания. Следовательно, повышение давления в зоне реакции может быть значительным.

На кинетику химической реакции существенное влияние оказывают емкостные характеристики пласта и насыщенность коллектора (5.27). Максимальное значение давления в зоне реакции и скорость его роста будет определяться балансом выделения в ходе реакции газа и уходом газа из зоны реакции, т.е. фильтрационными характеристиками пласта.

Результаты численных экспериментов, описанных выше, были представлены в виде палеток, позволяющих оценить максимальное значение давления и максимальную скорость роста давления в зоне обработки для пластов различной проницаемости и с различной вязкостью нефти (рис. 40). Данные параметры позволяют на качественном уровне оценить вероятность формирования трещин в продуктивном пласте. Для более точных численных оценок необходимо использовать геомеханическую модель пласта. Данный вопрос не рассматривался в рамках проведенного диссертационного исследования.

6. Заключение.

Результаты выполненных теоретических и численных экспериментальных исследований позволили сформулировать следующие основные выводы:

1. Изучен процесс фильтрации тепловыделяющего раствора активных реагентов (бинарной смеси) в пористой среде с учетом химической реакции разложения реагентов, изменения тепловых полей и фазового состояния многокомпонентной углеводородной системы в пористой среде в ходе химической реакции. На основе выполненного анализа сформулирована математическая модель воздействия на прискважинную зону тепловыделяющей бинарной смесью. Проведено обоснование используемых уравнений, описывающих процесс плавления-кристаллизации твердых парафинов, химическую реакцию между активными компонентами бинарной смеси, а также процесс тепломассопереноса в пласте с учетом зависимости теплоты фазового перехода и теплоты химической реакции от температуры и давления.
2. Выполнен детальный анализ экспериментальных исследований кинетики реакции разложения компонентов бинарной смеси. Исследовано влияние температуры и химического состава активного раствора на кинетику химической реакции. Предложены уравнения, позволяющие проводить расчет скорости химической реакции как в лабораторных, так и в пластовых условиях. Результаты численных расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными.
3. Найдены приближенные аналитические решения задачи об обработке вертикальной скважины тепловыделяющей бинарной смесью. Получены аналитические формулы, позволяющие рассчитать радиус воздействия, тепловые поля, возникающие в пласте после обработки, кинетику химической реакции разложения активных реагентов в пластовых условиях, потенциально возможную дополнительную добычу нефти из нагретого пласта.

4. Разработан численный метод и алгоритм решения сформулированной системы уравнений, разработан программный комплекс, позволяющий проводить расчет закачки тепловыделяющей бинарной смеси в пласт, химическую реакцию между активными компонентами бинарной смеси, в ходе которой происходит изменение тепловых полей, плавление и вовлечение в процесс фильтрации твердых парафинов, а также последующую добычу нефти из нагретого пласта. Результаты численных расчетов согласуются с приближенными аналитическими решениями, а также с результатами полевых исследований.
5. Результаты выполненных численных экспериментов эффективности применения тепловыделяющих бинарных смесей в различных условиях систематизированы в виде графиков и палеток, которые позволяют оценить как потенциально возможную удельную дополнительную добычу нефти из пласта в результате обработки, так и уменьшение удельной добычи из-за обводненности скважины, а также вследствие потерь тепла в кровлю и подошву пласта. Показано, что состояние прискважинной зоны и степень ее очистки в значительной степени влияет на эффективность применения тепловыделяющих бинарных смесей. Показано, что химическая реакция между компонентами тепловыделяющей бинарной смеси способна саморазгоняться и переходить в режим взрывного окончания, что на практике может приводить к скачкообразному увеличению давления в зоне обработки, расширению естественных и созданию новых трещин, увеличивающих фильтрационные свойства коллектора.

Список литературы

1. Яценко И.Г. Ресурсы тяжелых нефтей мира и сравнительный анализ их физико-химических свойств // Экспозиция нефть и газ. – 2012. – №5. – С. 47-53.
2. Инновационные российские технологии: от метрологии к увеличению нефтеотдачи / Интервью с директором по НИОКР ООО УК Группа ГМС» А.Н. Лищуком // Нефтяное хозяйство. – 2016. – № 3. – С. 16-18.
3. Williams B. Heavy hydrocarbons playing key role in peak-oil debate, future energy supply // Oil & Gas Journal. – 2003. – Vol. 101, № 29.
4. Полищук Ю.М., Яценко И.Г. Высоковязкие нефти: анализ пространственных и временных изменений физико-химических свойств // Нефтегазовое дело. – 2005. – № 1. – 17 с.
5. Щепалов А.А. Тяжелые нефти, газовые гидраты и другие перспективные источники углеводородного сырья: Учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский университет, 2012. – 93 с.
6. Макаревич В.Н., Искрицкая Н.И., Богословский С.А. Ресурсный потенциал месторождений тяжелых нефтей Европейской части Российской Федерации // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2012. – Т. 7, № 3. – с. 1-16.
7. Рузин Л.М. Особенности и инновационные направления освоения ресурсов высоковязких нефтей // Нефтяное хозяйство. – 2013. – № 8. – с. 51-53.
8. Козлов В.Б. Комплекс технико-технологических решений по оптимизации теплового воздействия на глубокозалегающие залежи высоковязкой нефти (на примере пермо-карбоновой залежи Усинского нефтяного месторождения): Автореферат дис. канд. техн. наук. – Ухта, 2004 – 19 с.
9. Рузин Л.М. Разработка нефтяных месторождений с применением теплового воздействия на пласт: метод. указания. – Ухта: УГТУ, 2009. – 39 с.
10. Интегрированное термодинамическое моделирование системы пласт-наземная сеть: современный подход к оптимизации метода циклической закачки пара при разработке месторождений высоковязкой нефти / Р. Халиулин, Д. Литус, А. Харьковский, Д. Шахов и др. // Доклад на Российской

нефтегазовой технической конференции SPE (16 – 18 октября 2017 г.). – М., 2017 – SPE-187688-RU.

11. Корсакова И.К., Пеньковский В.И. Применение математических моделей в исследовании процессов проникновения и в методах скважинного зондирования пластов // Дифференциальные уравнения, теория функций и приложения: материалы международной конференции – М. – 2007. – С. 593-594.

12. Максutow Р.А., Орлов Г.И., Осипов А.В. Техничко-технологические комплексы для разработки залежей высоковязких нефтей и природных битумов // Нефтяное хозяйство. – 2007. – №2. – С. 34-37.

13. Mukhametshina A., Martynova E. Electromagnetic heating of heavy oil and bitumen: a review of experimental studies and field application // Hindawi Publishing Corporation Journal of Petroleum Engineering. – Vol. 2013, Article ID 476519 – 7 pp.

14. Термоциклическая технология воздействия на призабойную зону пласта забойными электронагревателями / К.А. Волков, Г.В. Миловзоров, А.Я. Волков, С.Ю. Борхович, А.Р. Хафизов // Нефтегазовое дело. – 2012. – №6. – С. 204-211.

15. Борхович С.Ю., Волков А.Я., Волков К.А., Толстогузов В.А, Анализ эффективности применения термоциклической технологии воздействия на призабойную зону скважин месторождений с высоковязкими нефтями // Нефтепромысловое дело. – № 11. – 2001. – С. 23-27.

16. Рузин Л.М., Морозюк О.А. Методы повышения нефтеотдачи пластов: учебное пособие. – Ухта: УГТУ, 2014. – 127 с.

17. Рузин Л.М. Комбинированные технологии разработки залежей высоковязких нефтей // Проблемы разработки и эксплуатации месторождений высоковязких нефтей и битумов: материалы межрегиональной научно-технической конф. (12-13 ноября 2009 г.) / под ред. Н.Д. Цхадая. – Ухта: УГТУ, 2010. – С. 7-18.

18. Физико-химические и комплексные технологии увеличения нефтеотдачи пермо-карбоновой залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения / Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Кувшинов И.В., Стасьева Л.А., Чертенков М.В., Шкрабюк Л.С., Андреев Д.В. // Нефтяное хозяйство. – №7. – 2017. – С. 26-29.
19. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Урсегов С.О. Комплексные методы увеличения нефтеотдачи // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа: Материалы VI Всероссийской научно-практической конференции [Электронный ресурс] – <http://www.ipc.tsc.ru/conf/6dptng/mater/>.
20. Pyrzynski K., Nyszko G., Zaikov G.E. Chemical and structure modification of polymers. – CRC Press, 2016. – 440 pp.
21. Оценка возможностей термохимической технологии повышения нефтеотдачи и минимизации обводнения недр на основе реакции бинарных смесей / Е.Н. Александров, Н.М. Кузнецов, В.В. Лунин, Д.А. Леменовский, А.Г. Мержанов, А.Л. Петров, В.Ю. Лиджи-Горяев // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – т. 7, № 3. – 2012. – С. 56-68.
22. Добыча трудноизвлекаемых и неизвлекаемых запасов нефти с помощью технологии бинарных смесей / Е.Н. Александров, Н.М. Кузнецов, С.Н. Козлов, Ю.Г. Серкин, Е.Е. Низова // Георесурсы. – 2016. – Т. 18, № 3, Ч. 1. – С. 154-159.
23. Вершинин В., Федоров К., Лищук А. Механизмы термогазохимического воздействия при обработке скважин бинарными смесями // Доклад на Российской нефтегазовой технической конференции SPE (24 – 26 октября 2016 г.). – М., 2016 – SPE-182048-RU.
24. Young C., Barker D.B., Clark H.C. Field tests of the stem-induced explosive fracturing technique // SPE Production Engineering. –1986. – Vol. 1, № 4 – P. 266-274 – SPE-12840-PA.
25. Мальцев Н.А., Чазов Г.А. Термогазохимическое воздействие на малодебитные и осложненные скважины. – М.: Недра, 1986.

26. Mniszewski K.R., Westcott P.A. The characterization of high-energy chemical sources for fracturing devonian shale // SPE Unconventional Gas Technology Symposium (18-21 May, Louisville, Kentucky) – 1986. – SPE-15254-MS.
27. Термобарохимическая обработка призабойной зоны нефтяных скважин композициями на основе хлористого алюминия / Аглиуллин М.М., Муратов М.М., Лукьянов Ю.В., Гарифуллин Ф.С., Нефедов Н.В., Разутдинов Н.М. // Нефтепромысловое дело. – №9. – С. 30-33.
28. Аглиуллин М.М., Абдуллин В.М., Абдуллин М.М., Курмаев С.А. Разработка и внедрение термобарохимического метода увеличения продуктивности нефтегазовых скважин. // Нефтегазовое дело. – 2004. – 19 с. – URL: www.ogbus.ru/authors/Agliullin/Agliullin_01.pdf.
29. Высокотемпературный режим реакции бинарных смесей и стимулирование добычи нефти на обводненных месторождениях / Е.Н. Александров, П.Е. Александров, Н.М. Кузнецов, В.В. Лунин и др. // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53, № 4. – С. 312-320.
30. Добыча трудноизвлекаемых и не извлекаемых запасов нефти с помощью технологии бинарных смесей / Е.Н. Александров, Н.М. Кузнецов, С.Н. Козлов, Ю.Г. Серкин, Е.Е. Низова. // Георесурсы. – 2016. – Т. 18, № 3. – С. 154-159.
31. Пат. 2525386с2 РФ, 10.08.2014. Термогазохимический состав и способ применения для обработки призабойной и удаленной зоны продуктивного пласта / А.Р. Идиятуллин, В.Б. Заволжский, В.П. Ильин, Ф.Л. Садриев и др. – № 2012150375/03, заявл. 26.11.2012, опубл. 10.08.2014.
32. Определение физико-химических свойств бинарных растворов на основе аммиачной селитры, энергетической эффективности реакции взаимодействия компонентов бинарных растворов и оптимизации их рецептуры: отчет о НИР / АО «Государственный научно-исследовательский институт «Кристалл»». – Дзержинск: АО ГосНИИ «Кристалл», 2016. – 100 с.
33. Волкова А.В. Рынок минеральных удобрений [Текст]. // Национальный исследовательский университет Высшая школа экономики. – М., 2017. – 59 с.

34. Сборник средних сметных цен на основные строительные ресурсы по Приморскому краю для определения стоимости строительных ресурсов в текущем уровне цен на IV квартал 2017 г [Текст]. // СМЭТА – КГУП Приморский РЦЦС, 2017. – Вып. 54, Кн. 1 – 329 с.
35. ECLIPSE Reservoir Simulator. Technical Description Version 2017.1. – Schlumberger, GeoQuest, 2017. – 1063 pp.
36. Симулятор tNavigator 18.2. Техническое руководство. – Rock Flow Dynamics, 2018. – 2681 с.
37. Computer Modeling Group Ltd. Reservoir Simulation Software [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.cmgl.ca/>.
38. Yaqing Fan Chemical reaction modeling in a subsurface flow simulator with application to in-situ upgrading and CO₂ mineralization: Doctoral thesis. – USA, Stanford, California: Stanford University, 2010. – 150 pp.
39. Чекалюк Э.Б. Термодинамика нефтяного пласта. – М.: «Недра», 1965. – 239 с.
40. Алишаев М.Г., Розенберг М.Д., Теслюк Е.В. Неизотермическая фильтрация при разработке нефтяных месторождений / Под ред. Г.Г. Вахитова. – М.: «Недра», 1985 – 271 с.
41. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. – М.: «Наука», 1987. – 360 с.
42. Федоров К.М., Шарафутдинов А.И. К теории неизотермической фильтрации с фазовыми переходами // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа. – 1989. – №5. – С. 78-85.
43. Шарафутдинов Р.Ф. Многофронтовые фазовые переходы при неизотермической фильтрации газированной парафинистой нефти // Прикладная механика и техническая физика. – 2001. – Т. 2, № 2 – С. 111-117.
44. Диева Н.Н. Гидродинамическое моделирование термохимического воздействия на пласты трудноизвлекаемых углеводородов: Автореферат дис. канд. техн. наук. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2015. – 28 с.

45. Мусакаев Н.Г., Бородин С.Л., Бельских Д.С. Математическая модель и алгоритм решения задачи неизотермической фильтрации газа в пласте с учетом разложения гидрата // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2017. – Т. 9, № 2 – С. 22-29.
46. Булгакова Т.Г., Байзигитова А.В., Шарифуллин А.Р. Модель матричной кислотной обработки карбонатов: влияние осадка на процесс растворения // Вестник УГАТУ. Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ. – Уфа: УГАТУ. – 2009. – Т. 12, № 2 – С. 256-264.
47. Зазовский А.Ф., Федоров К.М. О вытеснении нефти паром. – М.: Препринт ИПМ АН СССР, №267, 1986. – 82 с.
48. Варавва А.И. Очистка призабойной зоны пласта / А.И. Варавва, А.В. Татосов // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. – 2016. – №3. – С. 85-93.
49. Варавва А.И. Модель подачи реагирующей бинарной смеси в пласт / А.И. Варавва, А.В. Татосов // Научно-технический вестник Поволжья. – 2017. – №4. – С. 195-200.
50. Dusenbury J.H., Powell R.E. Reaction of nitrous acid. I. Ammonium nitrite decomposition // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – Vol. 72, № 7 – pp. 3266-3268.
51. Moore W.J. Physical chemistry. – Great Britain, London: Longmans green and CO LTD, 1963.
52. Лейк Л. Справочник инженера-нефтяника. Том 1. Введение в нефтяной инжиниринг. – М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2014. – 1136 с.
53. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке нефти и газа. – М.: «Грааль», 2002. – 575 с.
54. Won K.W. Thermodynamics for solid solution-liquid-vapor equilibria: wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures // Fluid phase equilibria. – 1986. – № 30. – pp. 265-279.

55. Pedersen W.B. et al. Wax precipitation from north sea crude oils. 4. Thermodynamic modeling // *Energy & fuels*. – 1991. – № 5. – pp. 924-932.
56. Pauly J., Dauphin C., Daridon J.L. Liquid-solid equilibria in decane + multi-paraffins system // *Fluid phase equilibria*. – 1998. – № 149. – pp. 191-207.
57. Кузнецов С.В. Исследование теплофизических процессов при фильтрации парафинистой нефти к горизонтальной скважине: Автореферат дис. канд. физ.-мат. наук. – Тюмень: ТюмГУ, 2016. – 21 с.
58. Борисов В.Е. и др. Композиционная неизотермическая модель фильтрации в пористой среде с учетом химических реакций и активной твердой фазы // *Препринты ИМП им. М.В. Келдыша*. – 2013. – № 91. – 32 с. – URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2013-91>.
59. Ring J.N. et al. Simulation of paraffin deposition in reservoir // *SPE Production & Facilities*. – 1994. – Vol. 9, № 01. – pp. 36-42. – SPE-24069.
60. Иванова И.К. Сравнение кинетических параметров растворения в различных углеводородах нефтяных парафинов и промысловых АСПО парафинового типа // *Фундаментальные исследования: Химические науки*. – 2014. – №11. – С. 1028-1031.
61. Мусакаев Н.Г. О математических схемах, описывающих процесс кристаллизации парафина в газонефтяных скважинах: труды Международной конференции RDAMM-2001. – 2001. – т. 6, ч. 2, спец. выпуск. – С. 318-322.
62. Siljubergh M.K. Modeling of paraffin wax in oil pipelines: master's theses. – Norway, Trondheim: NTNU, 2012. – 68 p.
63. Дмитриев Е.А. Явления переноса массы в примерах и задачах: учеб. пособие. – М.: РЧТЕ им. Д.И. Менделеева, 2005. – 120 с.
64. Глушко В.П. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания – М.: ВИНТИ АН СССР, 1971 – С. 218.
65. Nelson P.A., Galloway T.R. Particle-to-fluid heat and mass transfer in dense systems of fine particles // *Chemical engineering science*. – 1975. – Vol. 30, № 1 – pp. 1-6.

66. Gang G. The effects of local hydrodynamics on mass transfer in disordered porous media: ph. d. dissertations. – U.S, Louisiana, Baton Rouge: LSU, 2002. – 88 pp.
67. W. Hayduk and B. S. Minhas. Correlations for prediction of molecular diffusivities in liquids // The Canadian Journal of Chemical Engineering – 1982. – Vol. 2, № 60. – pp. 295-299.
68. Щелкачев В.Н., Лапук Б.Б. Подземная гидравлика. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотичная динамика», 2001. – 736 с.
69. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Ленинград: «Химия», 1978. – 392 с.
70. Бесков С.Д. Технохимические расчеты – М. «Высшая школа», 1962. – 467 с.
71. Справочник азотчика. Производство разбавленной и концентрированной азотной кислоты; Производство азотных удобрений; Материалы, компрессоры и газгольдеры; Энергоснабжение; Данные о развитии азотной промышленности; Техника безопасности: 2-е изд. перераб. – М.: «Химия», 1987. – 464 с.
72. Вильнер Я.М., Ковалев Я.Т., Некрасов Б.Б. Справочное пособие по гидравлике, гидромашинам и гидроприводам – Минск: «Высшая школа», 1976. – 416 с.
73. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей – М.: «Наука», 1972. – 720 с.
74. Бурже Ж., Сурио П., Комбпрну М. Термические методы повышения нефтеотдачи пластов: пер. с франц. – М.: «Недра», 1988. – 422 с.
75. Добрынин В.М., Вендельштейн Б.Ю., Коржевников Д.А. Петрофизика (Физика горных пород): Учеб. для вузов. 2-ое изд. перераб. и доп. под ред. д. ф.-м. наук Д.А. Коржевникова. – М.: ФГУП «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 368 с.

76. Viswanath D.S. Viscosity of liquids: theory, estimation, experiment, and data / D.S. Viswanath, T.K. Ghosh, D.H.L. Prasad, N.V.K. Dutt, K.Y. Rani. – Dordrecht, The Netherlands: Springer Science & Business Media, 2007 – 662 p.
77. Кислицын А.А, Экспериментальное и теоретическое исследование микрокристаллизации парафинов в нефти / А.А. Кислицын, А.А. Федорец, Е.В. Портнягина, С.В. Кузнецов, А.В. Поднебесных // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. – 2015. – Т. 1, № 3. – С. 14-23.
78. Гиматудинов Ш.К. Физика нефтяного и газового пласта: учебник, изд. 2, перераб. и доп. – М.: «Недра», 1971 – 312 с.
79. Relative permeability models [Электронный ресурс]. – URL: http://petrowiki.org/Relative_permeability_models#Models_for_three-phase_relative_permeabilities.
80. Baker L.E. Three-Phase Relative Permeability Correlations // The SPE Enhanced Oil Recovery Symposium (Tulsa, Oklahoma, 16-21 April 1988). – 1988. – SPE-17369-MS.
81. OpenFOAM: Official home of Open Source Computational Fluid Dynamics (CFD) Toolbox [Электронный ресурс] – URL: <https://www.openfoam.com/>.
82. Варавва А.И. Методика численного моделирования научно-испытательного стенда на открытой интегрируемой платформе OpenFOAM / А.И. Варавва, В.Е. Вершинин, Р.М. Ганопольский, В.О. Поляков, С.С. Чудинов // Естественные и технические науки. – 2013. – №6 (68). – С. 403-407.
83. An open-source toolbox for multiphase flow in porous media / P. Horgue, C. Soulaire, J. Franc, R. Guibert, G. Debenest // Computer Physics Communications – vol. 187. – 2015. – p. 217-226 – URL: <https://github.com/phorgue/porousMultiphaseFoam/blob/master/doc/2014-Horgue-et-al-CPC.pdf>.
84. Азиз Х., Сеттари Э. Математическое моделирование пластовых систем: изд. 2, стереотипное. – М.: «Недра», 2004 – 416 с.

85. Каневская, Р.Д. Математическое моделирование гидродинамических процессов разработки месторождений углеводородов. –М.: Институт компьютерных исследований, 2003. – 128 с.
86. Люпа А.А., Савенков Е.Б. Модель двухфазной фильтрации с релаксацией потока и анализ эффективности применения явных схем [Текст] // Препринты ИПМ им. М.В. Кулдыша. - № 129 – 2016. – 16 с. – URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2016-129>.
87. Lee S.H., Wolfsteiner C., Tchelepici H.A. Black oil formulation for the multiscale finite-volume method // Computational Geosciences. – vol. 12, I. 3. – pp. 351-366.
88. Патанкар С. Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 152 с.
89. Смирнов Е.М., Зайцев Д.К. Метод конечных объемов в приложении к задачам гидрогазодинамики и теплообмена в областях сложной геометрии // Научно-Технические Ведомости СПбГПУ. – № 2. – 2004. –22 с.
90. Griebel M., Dornseifer T., Neunhoffer T. Numerical Simulation in Fluid Dynamics: A Practical Introduction – Philadelphia, PA, USA: Society for Industrial and Applied Mathematics, 1998.
91. Santiago M.D. An Extended Mixture Model for the Simultaneous Treatment of Short and Long Scale Interfaces: Doctoral thesis. – Santa Fe, Argentina: Universidad Nacional del Litoral, 2013.
92. Rusche H. Computational Fluid Dynamics of Dispersed Two-Phase Flows at High Phase Fractions: Doctoral thesis. – Exhibition Road, London, UK: Imperial College of Science, Technology & Medicine Department of Mechanical Engineering, 2001.
93. Bakker A. An introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method. Course Material and Lectures [Электронный ресурс]. – 2002. – URL: <http://www.bakker.org/dartmouth06/engs150/>.
94. Кочевский А.Н., Неня В.Г. Современный подход к моделированию и расчету течений жидкости в лопастных гидромашинах // Вестники Сумского Государственного Университета. – № 13. – 2003. – С. 165–210.

95. Лебедев А.С., Черный С.Г. Практикум по численному решению уравнений в частных производных: учебное пособие. – Новосибирск: Редакционно-издательский центр НГУ, 2000.
96. Вержбицкий В.М. Основы численных методов: учебник для вузов. – М.: Высшая школа, 2002. – 840 с.
97. Approximation Schemes for convective term [Электронный ресурс]. – URL: http://www.cfd-online.com/Wiki/Approximation_Schemes_for_convective_term_-_structured_grids_-_Common.
98. Чирков Д.В., Черный С.Г. Сравнение точности и сходимости некоторых TVD-схем // Вычислительные Технологии. – № 5, Вып. 5. – 2000. – С. 86–107.
99. Greenshields C.J. OpenFOAM The Open Source CFD Toolbox: Programmer's guide. – OpenFOAM Foundation Ltd. – 100 p. – URL: <http://foam.sourceforge.net/docs/Guides-a4/ProgrammersGuide.pdf>.
100. OpenFOAM® C++ Source Code Guide [Электронный ресурс]. – URL: <https://cpp.openfoam.org/v4/>.
101. Greenshields C.J. OpenFOAM The Open Source CFD Toolbox: User guide. – OpenFOAM Foundation Ltd. – 237 p. – URL: <http://foam.sourceforge.net/docs/Guides-a4/OpenFOAMUserGuide-A4.pdf>.
102. Варавва А.И. Исследование кинетики разложения бинарной смеси применительно к воздействию на нефтяной пласт / А.И. Варавва, В.Е. Вершинин, Р.А. Идиятуллин // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2017. – №6. – С. 67-72.
103. Марчевский И.К., Пузикова В.В. Анализ эффективности итерационных методов решения систем линейных алгебраических уравнений, реализованных в пакете OpenFOAM // Труды института системного программирования РАН –т. 24. – 2013. – С. 71-86.
104. Старченко А.В., Берцун В.Н. Методы параллельных вычислений: учебник. – Томск: Издательство Томского университета, 2013. – 223 с.

105. Dusendury J.H., Powell R.E. Reaction of nitrous acid. I. Ammonium nitrite decomposition // Journal of the American Chemical Society. – 1951. – vol. 73. – pp. 3266-3268.
106. Abel E. Kinetik der Stickstoffentwicklung aus Ammoniumnitrit. II // Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften. – 1950. – vol. 81. – pp. 539-542.
107. Ewing G.J., Bauer N.B. The kinetics of nitrogen formation from nitrous acid and ammonium or methylammonium ions // The journal of physical chemistry. – 1958. – vol. 73. – pp. 3266-3268.
108. Ghosh S.K. Decomposition of ammonium nitrite in solution // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – Vol. 206O, I. 1. – 1956. – P. 321-326.
109. Rubin M.B., Noyes R.M., Smith K.W. Gas-evolution oscillators. 9. A Study of ammonium nitrite oscillator // Journal of Physical Chemistry. – Vol. 91. – 1987. – P. 1618-1622.
110. Определение физико-химических свойств бинарных растворов на основе аммиачной селитры, энергетической эффективности реакции взаимодействия компонентов бинарных растворов и оптимизации их рецептуры: отчет о НИР / АО «Государственный научно-исследовательский институт «Кристалл»». – Дзержинск: АО ГосНИИ «Кристалл», 2016. – 100 с.
111. Варавва А.И. Оценка глубины гидратообразования в нефтяных скважинах, расположенных в зоне вечной мерзлоты / А.И. Варавва, В.Е. Вершинин, К.М. Федоров, Р.А. Хабибуллин // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. – 2013. – №7. – С. 74-80.
112. Варавва А.И. Моделирование закачки химически активных реагентов в пласты с парафинистой нефтью / А.И. Варавва, А.В. Татосов, В.Е. Вершинин // Тезисы докладов 72-й международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2018». – 2018. – С. 158.

113. Варавва А.И. Оценка теплового эффекта обработки призабойной зоны пласта энерговывделяющими бинарными смесями / А.И. Варавва, А.В. Татосов, А.Н. Лищук, В.Е. Вершинин // Нефтяное хозяйство. – 2018. – №6. – С. 122-126.
114. Варавва А.И. Численное моделирование тепловых эффектов при обработке скважин растворами бинарных смесей / А.И. Варавва, В.Е. Вершинин // Нефтегазовое дело. – 2017. – №6. – С. 20-34.
115. Варавва А.И. Моделирование закачки химических реагентов в пласты с парафинистой нефтью / А.И. Варавва, А.В. Татосов, В.Е. Вершинин // Тезисы докладов X научно-практической конференции Математическое моделирование и компьютерные технологии в процессах разработки месторождений. – 2017. – С. 6.
116. Оценка эффективности термобаро-химического воздействия на пласт при обработке скважин водными растворами бинарных смесей / А.И. Варавва, В.Е. Вершинин, К.М. Федоров, Б.В. Заволжский, А.Н. Лищук // Теория и практика применения методов увеличения нефтеотдачи пластов: тезисы докладов VI Международного научного симпозиума. – 2017. – С. 24-25.
117. Варавва А.И. Оценка эффективности обработки прискважинной зоны энерговывделяющей бинарной смесью / А.И. Варавва, А.В. Татосов В.Е. Вершинин // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. – 2018. – №2. – С. 8-21.
118. Тихонов А.Н., Самарский А.А, Уравнения математической физики: учебное пособие, 5-е издание, стереотипное. – М.: «Наука», 1977. – 735 с.
119. Маскет М. Течение однородных жидкостей в пористой среде. – Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2004 – 628 с.
120. Баренблат Г.И., Ентов В.М., Рыжик В.М. Движение жидкостей и газов в природных пластах. – М.: «Недра», 1984. – 211 с.
121. Чарный И.А. Подземная гидрогазодинамика. – М.: Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1963. – 396 с.

122. Соколюк Л.Н., Филимонова Л.Н. Применение аналитической модели для определения оптимальных технологических параметров при пароциклическом воздействии на залежи высоковязкой нефти // Вестник Тюменского государственного университета. – 2013. – №7. – С.64-70.

123. Методика расчета и оптимизация парогазоциклического воздействия на призабойную зону пласта / Федоров К.М., Шевелёв А.П., Андреев В.Е., Котенев Ю.А., Бадретдинов С.С., Шакиров А.И., Исмагилов О.З. //Известия высших учебных заведений. Серия нефть и газ. – 2005. – №3. – С. 42-50.